

Leistungsfähigkeit der Trockenvergärung von nachwachsenden Rohstoffen unter thermophiler und mesophiler Prozessführung

Von der
Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktoringenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Rolf Liebeneiner
geboren am 07.11.1980
aus Lüneburg

| | |
|----------------|------------|
| Eingereicht am | 28.05.2010 |
| Disputation am | 05.10.2010 |

| | |
|------------------|------------------------------------|
| Berichterstatter | Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke |
| | Prof. Dr.-Ing. Ulf Theilen |
| | Prof. Dr.-Ing. Werner Bidlingmaier |

2010

Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulf Theilen danke ich herzlich für die Betreuung dieser Arbeit und die Möglichkeit des freien Forschens am Fachgebiet für Siedlungswasserwirtschaft und anaerobe Verfahrenstechnik der Fachhochschule Gießen-Friedberg. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft bei der Erstellung dieser Arbeit.

Eine unverzichtbare Hilfe bei der Durchführung der Versuche und Analysen waren meine Kollegen Herr Thomas Luthardt-Behle und Herr Helge Schwenk sowie die studentischen Hilfskräfte Herr Daniel Nau und Frau Olga Fabrizius. Bei ihnen möchte ich mich herzlich bedanken.

Gedankt sei auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl und Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Bidlingmaier für ihre Arbeit in der Prüfungskommission.

Der Großteil der dargestellten Ergebnisse beruht auf dem Forschungsprojekt „Einsatz und Optimierung von kontinuierlich arbeitenden Verfahren zur Trockenvergärung von Energiepflanzen, Teilvorhaben 1“ (FKZ 22006305). Dieses Projekt wurde über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz gefördert.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Abkürzungen | 6 |
| Formelzeichen | 7 |
| Abbildungsverzeichnis | 9 |
| Tabellenverzeichnis | 12 |
| Formelverzeichnis | 15 |
| Kurzfassung | 16 |
| Eidesstattliche Erklärung | 17 |
| 1. Einleitung und Zielsetzung | 18 |
| 2. Grundlagen | 20 |
| 2.1. Biogas­erzeugung | 20 |
| 2.1.1. Anaerober Abbau | 20 |
| 2.1.2. Biomasse | 27 |
| 2.1.3. Anwendungsgebiete | 31 |
| 2.2. Trockenfermentation | 33 |
| 2.2.1. Überblick | 33 |
| 2.2.2. Verfahren | 35 |
| 2.2.3. Trockenfermentation im EEG | 37 |
| 2.3. Prozessanalytik | 38 |
| 2.4. Spurenelementgehalte in Biogassubstraten | 42 |
| 3. Material und Methoden | 47 |
| 3.1. Untersuchungsprogramm | 47 |
| 3.2. Mess- und Analysemethoden | 48 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.3. | Batchversuche | 49 |
| 3.3.1. | Durchführung | 49 |
| 3.3.2. | Auswertung | 53 |
| 3.4. | Kontinuierliche Versuche | 58 |
| 3.4.1. | Durchführung | 58 |
| 3.4.2. | Auswertung | 64 |
| 3.5. | Prozessanalytik | 64 |
| 3.5.1. | FOS / TAC | 64 |
| 3.5.2. | Vergleich unterschiedlicher Analysen | 65 |
| 3.6. | Abbauleistungen von Praxisanlagen | 66 |
| 3.6.1. | Durchführung | 66 |
| 3.6.2. | Auswertung | 71 |
| 4. | Ergebnisse und Diskussion | 72 |
| 4.1. | Batchversuche | 72 |
| 4.1.1. | Prozessstabilität | 72 |
| 4.1.2. | Biogasertrag | 72 |
| 4.1.3. | Abbaugeschwindigkeit | 75 |
| 4.2. | Kontinuierliche Versuche | 78 |
| 4.2.1. | Thermophile Vergärung im 7l-Reaktor | 78 |
| 4.2.2. | Mesophile Vergärung im 7l-Reaktor | 83 |
| 4.2.3. | Thermophile Vergärung im 45l-Reaktor | 88 |
| 4.2.4. | Mesophile Vergärung im 45l-Reaktor | 91 |
| 4.2.5. | Mesophil vs. thermophil | 95 |
| 4.3. | Vergleich Batch- und kontinuierliche Versuche | 99 |
| 4.4. | Vergleich Trocken- und Nassfermentation | 101 |
| 4.5. | Prozessanalytik | 102 |
| 4.5.1. | FOS / TAC | 102 |
| 4.5.2. | Vergleich unterschiedlicher Analysen | 103 |
| 4.5.3. | Eignung zur Früherkennung von Prozessstörungen | 108 |
| 4.6. | Abbauleistungen von Praxisanlagen | 114 |
| 4.6.1. | Vergleich von Trockenfermentationsanlagen | 114 |
| 4.6.2. | Vergleich Trocken- und Nassfermentation | 118 |
| 5. | Schlussfolgerung und Ausblick | 119 |

| | |
|-----------------------------|------------|
| 6. Zusammenfassung | 121 |
| Literaturverzeichnis | 123 |
| A. Anhang | 136 |

Abkürzungen

| | |
|-------------------|---|
| <i>a</i> | Jahr |
| EEG | Erneuerbare-Energien-Gesetz |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| FM | Frischmasse |
| FNR | Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. |
| FOS | Flüchtige organische Säuren bestimmt durch Titration von pH 5 bis 4,4 |
| GC | Gaschromatographie |
| GR | Gärrest |
| GV | Glühverlust bezogen auf die Trockenmasse |
| HAc | Essigsäure |
| HRT | Hydraulische Verweilzeiten |
| mTR | Mineralischer Trockenrückstand |
| MBA | Mechanisch-biologische Abfallbehandlung |
| NawaRo | Nachwachsende Rohstoffe |
| NF | Nassfermentation |
| OM | Organische Masse bei der Bestimmung des Futterwertes |
| oTR | Organischer Trockenrückstand |
| RFM | Rinderfestmist |
| TAC | Säurekapazität bestimmt durch Titration bis pH 5 |
| TF _{dis} | Diskontinuierliche Trockenfermentation |
| TF _{kon} | Kontinuierliche Trockenfermentation |
| TR | Trockenrückstand bezogen auf die Frischmasse |

Formelzeichen

| | | |
|------------------|---------------------------------------|---|
| b | [] | Koeffizient der Kurvenanpassung |
| B_R | [kg m ⁻³ d ⁻¹] | oTR-Raumbelastung |
| c | [] | Koeffizient der Kurvenanpassung |
| C_{CH_4} | [Vol.-%] | Korrigierte CH ₄ -Konzentration im trockenen Gas |
| $C_{CH_4}^{gem}$ | [Vol.-%] | Gemessene CH ₄ -Konzentration im trockenen Gas |
| $C_{CO_2}^{gem}$ | [Vol.-%] | Gemessene CO ₂ -Konzentration im trockenen Gas |
| $C_{H_2}^{gem}$ | [Vol.-%] | Gemessene H ₂ -Konzentration im trockenen Gas |
| $C_{H_2S}^{gem}$ | [Vol.-%] | Gemessene H ₂ S-Konzentration im trockenen Gas |
| c_I | [%] | oTR-Gehalt des Impfmateri als |
| c_S | [%] | oTR-Gehalt des Substrates |
| DOM | [%] | Verdaulicher Anteil der organischen Masse |
| DXF | [%] | Verdaulicher Anteil der Rohfasern |
| DXL | [%] | Verdaulicher Anteil des Rohfettes |
| DXP | [%] | Verdaulicher Anteil des Rohproteins |
| DXX | [%] | Verdaulicher Anteil der stickstofffreien Extraktstoffe |
| k | [d ⁻¹] | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante |
| m_{GR} | [Mg] | Frischmasse des Gärrestes |
| m_I | [kg] | Frischmasse des Impfmateri als |
| m_i | [Mg] | Frischmasse der Inputsubstrate |
| m_S | [kg] | Frischmasse des Substrates |
| Nfe | [g kg ⁻¹] | Stickstofffreie Extraktstoffe in der Trockenmasse |
| p | [hPa] | Druck der Gasphase |
| p_0 | [hPa] | Normdruck (1013,25) |
| p_1 | [] | oTR-Verhältnis von Impfmateri al zu Substrat bezogen |
| p_w | [hPa] | Dampfdruck des Wassers |
| R^2 | [%] | Bestimmtheitsmaß bei Kurvenanpassungen |
| t | [d] | Zeit |
| T_0 | [K] | Normtemperatur (273,15) |
| V_0 | [l _N] | Volumen des trockenen Gases im Normzustand |

| | | |
|----------------|---------------------------|---|
| V_F | $[l_N]$ | Normiertes Biogasvolumen des Fermenters |
| V_K | $[l_N]$ | Normiertes Biogasvolumen des Kontrollfermenters |
| V_S | $[l_N \text{ kg}^{-1}]$ | Biogasvolumen im Batchversuch bezogen auf die oTR-Masse |
| XA | $[g \text{ kg}^{-1}]$ | Rohasche in der Trockenmasse |
| XF | $[g \text{ kg}^{-1}]$ | Rohfaser in der Trockenmasse |
| XL | $[g \text{ kg}^{-1}]$ | Rohfett in der Trockenmasse |
| XP | $[g \text{ kg}^{-1}]$ | Rohprotein in der Trockenmasse |
| XS | $[g \text{ kg}^{-1}]$ | Stärke in der Trockenmasse |
| XZ | $[g \text{ kg}^{-1}]$ | Zucker in der Trockenmasse |
| $y_{BG,max}$ | $[l_N \text{ kg}^{-1}]$ | Extrapolierter Maximal-Biogasertrag bezogen auf den oTR |
| $y_{BG}(t)$ | $[l_N \text{ kg}^{-1}]$ | Biogasertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR |
| $y_{CH_4,max}$ | $[l_N \text{ kg}^{-1}]$ | Extrapolierter Maximal-CH ₄ -Ertrag bezogen auf den oTR |
| $y_{CH_4}(t)$ | $[l_N \text{ kg}^{-1}]$ | Methanertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR |
| y_{GR} | $[m^3_N \text{ Mg}^{-1}]$ | Biogasertrag des Gärrestes bezogen auf die Frischsubstanz |
| y_i | $[m^3_N \text{ Mg}^{-1}]$ | Biogasertrag der Inputsubstrate bezogen auf die Frischsubstanz (KTBL, 2007) |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 2.1. Verfahren der Trockenfermentation nach Weiland (2006). | 35 |
| 3.1. Skizze der verwendeten Fermenter, Nutzvolumen 7 l. | 49 |
| 3.2. Auswertung der Batchversuche. | 57 |
| 3.3. Skizze der kontinuierlichen Fermenter, Nutzvolumen 45 l. | 58 |
| 3.4. Aufteilung der Tagesrationen bei den kontinuierlichen Versuchen. . . . | 59 |
| 3.5. Massenbilanz der Vergärung von Maissilage. | 70 |
| 4.1. Batchversuche. Korrelation zwischen dem zeitlichen Abbruchkriterium nach VDI-Richtlinie 4630 und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. . . . | 77 |
| 4.2. Batchversuche. Korrelation zwischen dem Gehalt an Rohfasern in der Biomasse und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des anaeroben Abbaus. | 77 |
| 4.3. Thermophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an or- ganischen Säuren und $\text{NH}_4\text{-N}$ bei Steigerung der Raumbelastung und Prozessstabilisierung durch Rinderfestmist. | 79 |
| 4.4. Thermophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrück- standes und Glühverlustes bei Steigerung der Raumbelastung und Pro- zessstabilisierung durch Rinderfestmist. | 80 |
| 4.5. Mesophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an or- ganischen Säuren und $\text{NH}_4\text{-N}$ bei Steigerung der Raumbelastung und Prozessstabilisierung durch Rinderfestmist. | 84 |
| 4.6. Mesophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrückstan- des und Glühverlustes bei Steigerung der Raumbelastung und Prozess- stabilisierung durch Rinderfestmist. | 85 |
| 4.7. Thermophile Vergärung im 45l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an organischen Säuren und $\text{NH}_4\text{-N}$ bei Steigerung der Raumbelastung. . . . | 88 |
| 4.8. Thermophile Vergärung im 45l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrück- standes und Glühverlustes bei Steigerung der Raumbelastung. | 89 |

| | |
|---|-----|
| 4.9. Mesophile Vergärung im 45l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an organischen Säuren und $\text{NH}_4\text{-N}$ bei Steigerung der Raumbelastung und Prozessstabilisierung durch Nährstoffzugabe. | 92 |
| 4.10. Mesophile Vergärung im 45 l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrückstandes und Glühverlustes bei Steigerung der Raumbelastung und Prozessstabilisierung durch Nährstoffzugabe. | 93 |
| 4.11. Unterschiede im Biogasertrag zwischen thermophilen Batch- und kontinuierlichen Versuchen. | 100 |
| 4.12. Unterschiede im Biogasertrag zwischen mesophilen Batch- und kontinuierlichen Versuchen. | 100 |
| 4.13. Einfluss der Durchführung der FOS / TAC Analyse auf das Ergebnis. . | 103 |
| 4.14. Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur thermophilen Vergärung im 7l-Fermenter. | 104 |
| 4.15. Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur mesophilen Vergärung im 7l-Fermenter. | 105 |
| 4.16. Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur thermophilen Vergärung im 45l-Fermenter. | 106 |
| 4.17. Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur mesophilen Vergärung im 45l-Fermenter. | 107 |
| 4.18. Lineare Abhängigkeit von HAc-Äquivalent, pH, FOS und FOS / TAC. | 108 |
| 4.19. Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Thermophiler 7l-Fermenter. | 110 |
| 4.20. Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Mesophiler 7l-Fermenter. | 111 |
| 4.21. Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Thermophiler 45 l-Fermenter. | 112 |
| 4.22. Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Mesophiler 45 l-Fermenter. | 113 |
| 4.23. Summenkurven der Batchversuche zum Gärrestpotential. | 115 |
| 4.24. Gärrestpotenziale der untersuchten Trockenfermentationsanlagen. . . . | 116 |
| A.1. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Futtererbse. | 137 |

| | |
|---|-----|
| A.2. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Grassilage. | 137 |
| A.3. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Heu. | 138 |
| A.4. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Landschaftspflegematerial. | 138 |
| A.5. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Maissilage. | 139 |
| A.6. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Miscanthus. | 139 |
| A.7. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Rübenblatt. | 140 |
| A.8. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Sorghum. | 140 |
| A.9. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Stroh. | 141 |
| A.10. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Weidelgras. | 141 |
| A.11. Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Winterraps. | 142 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|---|----|
| 2.1. Zusammensetzung von Biogas (Edelmann, 2001). | 20 |
| 2.2. Stöchiometrie des anaeroben Abbaus von Glucose (Denac et al., 1988). | 21 |
| 2.3. Generationszeiten verschiedener anaerober und aerober Mikroorganismen (Weiland, 2001). | 21 |
| 2.4. Milieuoptyma bei Hydrolyse und Acidogenese sowie Acetogenese und Methanogenese (Weiland, 2001). | 24 |
| 2.5. Spurenelementzusätze für methanogene Mikroorganismen (DIN, 1998; DSMZ, 2009). | 26 |
| 2.6. Hemmstoffe und deren Hemmkonzentration beim anaeroben Abbau (Weiland, 2001; Schattauer und Weiland, 2006b; Wellinger et al., 1991). | 28 |
| 2.7. Potenziale verschiedener Biomassen in Deutschland (Wuppertal-Institut, 2006). | 29 |
| 2.8. Zusammensetzung von verschiedenen Biomassen (Wayman und Parekh, 1990; Malburg et al., 1992; Fischer und Krieg, 2001; Amon et al., 2003; Ballard et al., 2001). | 30 |
| 2.9. Vorkommen, anaerobe Abbaubarkeiten und theo. Biogaserträge verschiedener Naturstoffe (Bidlingmaier und Mücken, 1997; Weiland, 2001). | 30 |
| 2.10. Potentialvergleich der Trocken- und Nassfermentation in Deutschland (Scholwin et al., 2006). | 34 |
| 2.11. Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in Mais-silagen (LUFÄ, 2009b). Daten der Ernten 2003 bis 2009. | 42 |
| 2.12. Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in Gras-silagen (LUFÄ, 2009a). Daten der Ernten 2002 bis 2009. | 43 |
| 2.13. Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in Gras-silagen in Abhängigkeit des Schnittes (LUFÄ, 2009a). | 43 |
| 2.14. Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Gehalte an Fe, Mn, Zn und Cu in Wirtschaftsdüngern (Kerschberger et al., 2001; Humann-Ziehank und Kratz, 2006). | 44 |

| | |
|--|----|
| 2.15. Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Gehalte an Co, Mo und Se in Wirtschaftsdüngern (Kerschberger et al., 2001; Humann-Ziehank und Kratz, 2006). | 45 |
| 3.1. Verwendete Analysemethoden für Substrate, Gärreste und Fermenterinhalt. | 48 |
| 3.2. Verwendete Analysemethoden für Biogas. | 48 |
| 3.3. Analyseumfang bei der Durchführung der Batchversuche. | 50 |
| 3.4. Charakterisierung der durch Batchversuche untersuchten Substrate. . . | 50 |
| 3.5. Klassifikation der in den Batchversuchen verwendeten Substrate (DLG, 1997; LVLf, 2004; Resch et al., 2006; Jelkmann, 2010). | 51 |
| 3.6. Futtermittelwerte der in den Batchversuchen verwendeten Substrate (DLG, 1997; LVLf, 2004; Resch et al., 2006; Jelkmann, 2010). | 52 |
| 3.7. Analyseumfang der kontinuierlichen Versuche im 7 l-Fermenter. | 59 |
| 3.8. Analyseumfang der kontinuierlichen Versuche im 45 l-Fermenter. | 59 |
| 3.9. Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur thermophilen Vergärung im 45 l-Reaktor. | 60 |
| 3.10. Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur mesophilen Vergärung im 45 l-Fermenter. | 61 |
| 3.11. Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur thermophilen Vergärung im 7 l-Fermenter. | 62 |
| 3.12. Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur mesophilen Vergärung im 7 l-Fermenter. | 63 |
| 3.13. Analyseumfang zur Prozessüberwachung der kontinuierlichen Versuche. | 66 |
| 3.14. Charakterisierung der untersuchten Trockenfermentationsanlagen. . . . | 68 |
| 3.15. Biogasertrag und Gasqualität landwirtschaftlicher Biomassen (KTBL, 2007). | 69 |
| 4.1. Biogas- und CH ₄ -Erträge der durchgeführten Batchversuche. | 73 |
| 4.2. Unterschiede im Biogas- und CH ₄ -Ertrag zwischen den thermophilen und mesophilen Batchversuchen. | 74 |
| 4.3. Zeitliche Abbrüche nach VDI (2006) und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) der durchgeführten Batchversuche. | 76 |
| 4.4. Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zwischen den thermophilen und mesophilen Batchversuchen. | 78 |

| | |
|--|-----|
| 4.5. Biogasertrag und CH_4 -Gehalt der kontinuierlichen, thermophilen Vergärung im 7 l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen. | 81 |
| 4.6. Biogasertrag und CH_4 -Gehalt der kontinuierlichen, mesophilen Vergärung im 7 l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen. | 86 |
| 4.7. Biogasertrag und CH_4 -Gehalt der kontinuierlichen, thermophilen Vergärung im 45 l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen. | 90 |
| 4.8. Biogasertrag und CH_4 -Gehalt der kontinuierlichen, mesophilen Vergärung im 45 l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen. | 94 |
| 4.9. Vergleich von Biogasertrag und CH_4 -Gehalt bei der kontinuierlichen Vergärung verschiedener Substrate und Substratmischungen unter thermophiler und mesophiler Prozessführung. | 96 |
| 4.10. Prozentuale Unterschiede im Biogas- und CH_4 -Ertrag zwischen thermophiler und mesophiler Prozessführung bei der kontinuierlichen Vergärung verschiedener Substrate und Substratmischungen. | 97 |
| 4.11. Charakterisierung der Gärreste der untersuchten Trockenfermentationsanlagen. | 114 |
| 4.12. Gärrestmengen und Massenreduktionen der untersuchten Trockenfermentationsanlagen. | 117 |
| 4.13. Gärrestpotentiale der untersuchten Trockenfermentationsanlagen. . . . | 117 |
| A.1. Durchgeführte Batchversuche und deren Kurvenanpassungen. | 136 |

Formelverzeichnis

| | |
|--|----|
| 3-1. Verhältnis von Impfsubstrat zu Substrat beim Batchansatz | 53 |
| 3-2. Normierung des Gasvolumens bei Batchversuchen | 54 |
| 3-3. Korrektur der Gasqualität bei Batchversuchen (exemplarisch für CH_4) . | 54 |
| 3-4. Korrektur der Gasvolumina bei Batchversuchen | 55 |
| 3-5. Exponentielle Kurvenanpassung | 56 |
| 3-6. Chapman-Funktion | 56 |
| 3-7. Hill-Funktion | 57 |
| 3-8. Stöchiometrisches Gleichgewicht und Massenbilanz der vollständigen Um- wandlung von Biomasse zu Biogas nach Reinhold (2005a) | 68 |
| 3-9. Bestimmung der Masse an Gärrest durch den Masseabbau beim anae- roben Abbau | 69 |
| 3-10. Gärrestpotential einer Biogasanlage | 70 |

Kurzfassung

Die Bereitstellung von erneuerbarer Energie durch die Biogaserzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) ist ein wichtiger Beitrag zu einer regenerativen Energieversorgung. Eine möglichst effektive Nutzung der eingesetzten Biomassen ist dabei ökologisch und ökonomisch notwendig.

In dieser Arbeit wird die Trockenfermentation von NawaRo unter thermophilen und mesophilen Bedingungen hinsichtlich des CH_4 -Ertrags und der Prozessstabilität untersucht. Die Leistungsfähigkeit der Trockenfermentation wird mit Literaturergebnissen zur Nassfermentation verglichen.

Es konnte gezeigt werden, dass die kontinuierliche Trockenfermentation von NawaRo Biogaserträge in Höhe der Nassfermentation erzielt. Die maximal unter stabilem Prozessverlauf erzielte Raumbelastung lag vier- bis fünfmal höher als bei Nassfermentationsanlagen. Die höheren Raumbelastungen der kontinuierlichen Trockenfermentation führen im Vergleich zur Nassfermentation zu einem, bezogen auf das Fermentervolumen, deutlich höheren Biogasertrag. Die Abbauleistung von NawaRo-Praxisanlagen mit unterschiedlichen Trockenfermentationstechniken wurde untersucht, dabei zeigte sich eine große Spannweite bei der Substratausnutzung.

Die alleinige Vergärung von Mais- und Grassilage führte zu Prozessstörungen. Der Prozess konnte zum einen durch die Kovergärung geringer Mengen Rinderfestmistes, zum anderen durch die gezielte Zugabe von Makro- und Mikronährstoffen nachhaltig stabilisiert werden. Mit einer ausreichenden Nährstoffversorgung konnte auch bei hohen Raumbelastungen ein gleichbleibend hoher spezifischer CH_4 -Ertrag erzielt werden.

Die untersuchten Substrate wurden in Batchversuchen unter thermophilen Bedingungen deutlich schneller abgebaut. In kontinuierlichen Versuchen führte dies zu einem deutlichen CH_4 -Mehrertrag, dieser lag substratabhängig bei bis zu 31 %. Bei cellulose-reichen Biomassen war der Unterschied am höchsten.

Besonders bei hohen Leistungsdichten ist die Prozessüberwachung für einen wirtschaftlichen Betrieb entscheidend. Unterschiedliche Analysen wurden auf ihre Eignung zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen untersucht und daraus Handlungsempfehlungen für Betreiber abgeleitet.

Schlagwörter: Biogas, Trockenfermentation, NawaRo, thermophil, Raumbelastung

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig verfasst, nicht schon als Diplom- oder Prüfungsarbeit verwendet und alle in Anspruch genommenen Hilfen angegeben habe.

1. Einleitung und Zielsetzung

Erneuerbare Energien stellen einen immer höheren Anteil an der Energiebereitstellung in Deutschland und in anderen Teilen der Welt. Nach den aktuellen Zahlen des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) leisteten die erneuerbaren Energien im Jahre 2008 mit 9,5 % des Endenergieverbrauchs bzw. 15,1 % des Bruttostromverbrauchs einen erheblichen Beitrag zur Energieversorgung Deutschlands (BMU, 2009).

Die Biogaserzeugung aus Reststoffen und nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) stellt innerhalb der erneuerbaren Energien einen Anteil von 8,7 % an der Stromerzeugung (BMU, 2009). Im Gegensatz zu den meisten regenerativen Energiequellen lässt sich Biogas zudem problemlos speichern und ist damit grund- und spitzenlastfähig. Biogas ist damit ein wichtiges Element bei der regenerativen Deckung des Energiebedarfs.

Die Bundesregierung fördert mittels des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG), insbesondere im Interesse des Klima- und Umweltschutzes, eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung. Dieses Gesetz verfolgt das Ziel, den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung bis zum Jahr 2020 auf mindestens 30 % und danach kontinuierlich weiter zu erhöhen.

Bei der Energiebereitstellung aus Biomasse ist eine effiziente Nutzung der eingesetzten Substrate ökologisch und ökonomisch notwendig. Neben der Nutzung von gezielt angebauten Biomassen ist auch die energetische Verwertung von landwirtschaftlichen Reststoffen, Produktionsrückständen sowie Material aus dem Naturschutz und der Landschaftspflege möglich. Die jeweiligen Stoffströme erfordern eine angepasste Anlagentechnik. Unter der Trockenfermentation werden in Abgrenzung zur Nassfermentation Verfahren zusammengefasst, die ausschließlich feststoffreiche und stapelbare Biomassen verwerten (Weiland, 2006). Bei der Nassvergärung werden dagegen auch flüssige Substrate (Prozesswasser, Klärschlamm, Gülle, angemaischte Bioabfälle) behandelt. Die ablaufenden biologischen Prozesse gleichen sich dabei.

Im Gegensatz zur güllebasierten Nassfermentation, die seit Jahrzehnten erfolgreich betrieben wird, existieren zur Trockenfermentation von NawaRo erst wenige Erfahrun-

gen. Lediglich etwa 1 % der landwirtschaftlichen Biogasanlagen arbeiten nach einem Verfahren der Trockenfermentation (DBFZ, 2009). Die Verfahren der Trockenfermentation stammen aus der Rest- und Bioabfallbehandlung und wurden besonders nach der Novellierung des EEG im August 2004 und der daraus resultierenden Gewährung des Technologie-Bonus für Trockenfermentations-Anlagen an die vielfältigen Anwendungsbereiche im Rahmen der Vergärung von Energiepflanzen angepasst. Die Förderung durch den Technologie-Bonus führte zur Entwicklung und Umsetzung einer Reihe von Verfahrenskonzepten. Begründet durch andersartige Substrateigenschaften der nachwachsenden Rohstoffe im Bezug auf physikalische und biologische Parameter existiert ein erheblicher Entwicklungsbedarf.

Besonders in Ackerbauregionen mit zurückgehender Viehhaltung und dadurch sinkendem Gülleanfall, kommt Verfahren der Trockenfermentation eine größere Bedeutung zu. In diesen Regionen dominiert bei Biogasanlagen meist der Einsatz von Energiepflanzen. Besonders bei diesen kostenintensiven Substraten ist ein weitgehender anaerober Abbau der Biomasse bei hohem Anlagendurchsatz entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Biogasanlage.

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Leistungsfähigkeit der Trockenfermentation von nachwachsenden Rohstoffen und die Bestimmung von Prozessoptima hinsichtlich Temperatur, Inputsubstraten, Prozessstabilität und Prozessüberwachung. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den kontinuierlichen Verfahren. Durch die Optimierung der Trockenfermentation kann ein Beitrag zur effizienteren Bereitstellung erneuerbarer Energie aus NawaRo geleistet werden.

2. Grundlagen

2.1. Biogaserzeugung

2.1.1. Anaerober Abbau

Biogas entsteht als natürliches Stoffwechselendprodukt beim Abbau von organischen Substanzen unter anaeroben Bedingungen. Anaerobe Ökosysteme befinden sich hauptsächlich in Sümpfen, stehenden Gewässern, Reisfeldern, Meeresböden, aber auch im Verdauungstrakt vieler Tiere. Schink et al. (1992) schätzen den Anteil des anaeroben Abbaus an der gesamten biologischen Abbauleistung auf 20 - 40 %. Die Zusammensetzung von Biogas variiert je nach abgebautem Substrat, Hauptbestandteile sind immer Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2). In Tabelle 2.1 ist die durchschnittliche Zusammensetzung von Biogas aufgeführt.

Die Entstehung von Biogas ist ein komplexer biochemischer Prozess, der in vier Einzelprozesse unterteilt werden kann. Nach der Hydrolyse der Polymere zu Monomeren werden diese in der Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese weiter abgebaut. In Tabelle 2.2 ist die Stöchiometrie dieser einzelnen Abbauschritte am Beispiel von Glucose aufgeführt.

Tabelle 2.1.: Zusammensetzung von Biogas (Edelmann, 2001).

| Bestandteil | Konzentration [Vol.-%] |
|--|------------------------|
| Methan (CH_4) | 50 - 75 |
| Kohlendioxid (CO_2) | 25 - 45 |
| Wasser (H_2O) | 2 - 7 |
| Stickstoff (N_2) | < 2 |
| Sauerstoff (O_2) | < 2 |
| Wasserstoff (H_2) | < 1 |
| Schwefelwasserstoff (H_2S) | < 2 |

Die in der Natur unkontrolliert ablaufenden Prozesse werden vom Menschen adaptiert und geregelt für den gezielten Abbau von organischer Substanz eingesetzt.

Tabelle 2.2.: Stöchiometrie des anaeroben Abbaus von Glucose (Denac et al., 1988).

| | |
|-----------------------------|---|
| Acidogenese: | |
| $C_6H_{12}O_6$ | $\longrightarrow CH_3(CH_2)_2COOH + 2 CO_2 + 2 H_2$ |
| $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2$ | $\longrightarrow 2 CH_3CH_2COOH + 2 H_2O$ |
| $C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O$ | $\longrightarrow 2 CH_3COOH + 4 H_2 + 2 CO_2$ |
| Acetogenese: | |
| $CH_3(CH_2)_2COOH + 2 H_2O$ | $\longrightarrow 2 CH_3COOH + 2 H_2$ |
| $CH_3CH_2COOH + 2 H_2O$ | $\longrightarrow CH_3COOH + CO_2 + 3 H_2$ |
| Methanogenese: | |
| CH_3COOH | $\longrightarrow CH_4 + CO_2$ |
| $4 H_2 + CO_2$ | $\longrightarrow CH_4 + 2 H_2O$ |

Der anaerobe Abbau von organischer Substanz ermöglicht Bakterien nur etwa ein Zwanzigstel des unter aeroben Bedingungen möglichen Energiegewinns. Dies hat deutlich längere Generationszeiten (siehe Tabelle 2.3) der anaeroben Mikroorganismen zur Folge, aber auch eine Speicherung der Stoffwechselenergie im Stoffwechselendprodukt, dem Biogas.

Tabelle 2.3.: Generationszeiten verschiedener anaerober und aerober Mikroorganismen (Weiland, 2001).

| Mikroorganismus | Generationszeit |
|-------------------------------|-----------------|
| Säurebildende Bakterien: | |
| Bacterioides | < 24 h |
| Clostridien | 24 - 36 h |
| Acetogene Bakterien | 80 - 90 h |
| Methanogene Bakterien: | |
| <i>Methanosarcina barkeri</i> | 5 - 15 d |
| <i>Methanococcus</i> | ca. 10 d |
| Aerobe Mikroorganismen: | |
| <i>Escherichia coli</i> | 20 min |
| Belebtschlamm | 2 h |

Im Folgenden werden die verschiedenen Phasen des anaeroben Abbaus kurz dargestellt (Wellinger et al., 1991; Weiland, 2001; Schattauer und Weiland, 2006b; Kunst, 2005).

Hydrolyse

In der ersten Phase, der Hydrolyse, werden komplexe molekulare Verbindungen wie Proteine, Fette und Kohlenhydrate von fakultativ und obligat anaeroben Bakterien aufgespalten. Auf Grund der Größe dieser Polymere können sie nicht von Bakterien aufgenommen werden, sondern müssen außerhalb durch spezifische Exoenzyme (z. B. Proteasen, Lipasen und Amylasen) in die jeweiligen monomeren Verbindungen (z. B. Aminosäuren, Fettsäuren und Glucose) zerteilt werden.

Bei der Hydrolyse von Kohlenhydraten wird zwischen schnell bis nahezu unhydrolysierbaren unterschieden. Zucker und Hemicellulose sind schnell aufzuschließen; Zellulose, Stärke und Pektin langsamer, Lignin ist so gut wie nicht hydrolysierbar.

Die Hydrolyse von Proteinen ist vergleichsweise komplex und bildet bis zu 20 verschiedene Aminosäuren. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist geringer als bei Kohlenhydraten.

Um den Kontakt zwischen Fetten und Lipasen zu gewährleisten, müssen die Fette emulgiert vorliegen. Dies erfordert Temperaturen von mindestens 20 °C. Unter dieser Voraussetzung werden Fette vollständig hydrolysiert.

Acidogenese

Die in der Hydrolyse entstandenen einfachen organischen Verbindungen werden in der Acidogenese oder Versäuerungsphase durch fermentative Bakterien aufgenommen und in organische Säuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure), Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt. Es entstehen in geringerem Umfang auch Alkohole und kurzkettige Säuren (Milchsäure und Ameisensäure).

Das Verhältnis, der in der Acidogenese entstehenden Zwischenprodukte, ist stark von der Konzentration des gebildeten Wasserstoffs abhängig. Hohe Wasserstoffkonzentrationen führen zu geringeren Gehalten an Essigsäure ($C_2H_4O_2$) sowie zur verstärkten Bildung von Ammoniak (NH_3) und Schwefelwasserstoff. Wasserstoff hemmt bei erhöhter Konzentration die Acetogenese.

Acetogenese

In der Acetogenese oder Essigsäurebildung erfolgt die bakterielle Umwandlung der organischen Säuren und Alkohole zu Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff. Dieser Schritt wird durch hohe Wasserstoffpartialdrücke ($> 10^{-5}$ bar) energetisch unmöglich. Um den Wasserstoffpartialdruck niedrig zu halten, muss der gebildete Wasserstoff direkt von den Bakterien der Methanogenese verwertet werden. Eine räumliche Einheit

von Acetogenese und Methanogenese ist daher erforderlich.

Methanogenese

Erst in der vierten Phase findet die eigentliche Methangärung statt. Der Hauptanteil der Methanbildung (etwa 70 %) erfolgt durch acetotrophe Bakterien aus Essigsäure. In geringerem Umfang entsteht Methan auch durch hydrogenotrophe Bakterien aus Wasserstoff und Kohlendioxid. Auch wenn diese Bakterien nur einen geringeren Beitrag zur Methanbildung leisten, so reduzieren sie den Wasserstoffpartialdruck auf ein für die acetogenen Bakterien verträgliches Maß. Die acetogenen Bakterien produzieren ihrerseits H_2 und ermöglichen dadurch erst den Stoffwechsel der hydrogenotrophen. Dies verdeutlicht die enge Symbiose beider Arten.

Für den anaeroben Abbau von organischer Substanz müssen die vorgestellten vier Einzelprozesse nacheinander ablaufen. Die Geschwindigkeit bestimmt dabei der langsamste Einzelprozess. Bei feststoff-, fett- und faserreichen Substraten ist dies die Hydrolyse. Die Acetogenese und Methanogenese werden bei vorwiegend gelösten organischen Substanzen zum geschwindigkeitsbegrenzenden Teilschritt.

Milieuparameter

Grundlage für den Stoffaustausch der Mikroorganismen ist das Vorhandensein von Wasser. Der anaerobe Abbau in Biogasanlagen findet in der Regel bei Wassergehalten zwischen 99 % bei der Vergärung von Klärschlamm oder Gülle und unter 70 % bei der Trockenfermentation (vgl. Kapitel 2.2) statt. Ab Trockenrückstandsgehalten von etwa 40 % kommt es zu Abbauehemmungen infolge von Wassermangel (Kern, 2009).

Jeder Bakterienstamm hat andere Milieuoptyima. Bezüglich des anaeroben Abbaus unterscheiden sich besonders die Anforderungen von Hydrolyse und Acidogenese auf der einen und Acetogenese und Methanogenese auf der anderen Seite. Dies führte zur Entwicklung von zwei- bzw. mehrstufigen Fermentern, deren Milieuparameter auf die jeweiligen Optima abgestimmt sind. In Tabelle 2.4 sind die Milieuoptyima der Hydrolyse und Acidogenese denen der Acetogenese und Methanogenese gegenübergestellt.

Grundsätzlich hat die Temperatur Einfluss auf die Geschwindigkeit biochemischer Reaktionen. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen bis es zu einer Denaturierung von Makromolekülen kommt und der Stoffwechsel dadurch unterbrochen wird. Die Lage des Temperaturoptimums ist artspezifisch (Kroiss und Svardal, 2005). Eine grobe Einteilung der Mikroorganismen anhand ihrer Temperaturoptyima unterscheidet zwischen psychrophil, mesophil und thermophil.

- Psychrophil: ($< 20^{\circ}\text{C}$), Geringe Abbauraten und hoher Platzbedarf, daher nur noch bei Speicherbiogasanlagen angewendet (Mitterleitner, 2000).
- Mesophil: ($30 - 40^{\circ}\text{C}$), Temperaturoptima für viele am Vergärungsprozess beteiligte Bakterienstämme. Höhere Artenvielfalt und geringere Konzentrationen an inhibierend wirkenden Ammonium und Ammoniak (siehe Tabelle 2.6) bewirken eine hohe Prozessstabilität.
- Thermophil: ($50 - 60^{\circ}\text{C}$), dieser Temperaturbereich liegt oberhalb des Optimums für die Hydrolyse und Acidogenese (siehe Tabelle 2.4). Für die Bakterienflora der Aceto- und Methanogenese stellt der thermophile Bereich ein Optimum dar, zudem ermöglicht er erhöhte Biogaserträge auf Grund höherer Abbauraten und eine bessere Verfügbarkeit fettreicher Substrate (Weiland, 2001). Thermophile Cellulasen weisen im Vergleich zu mesophilen deutlich höhere Abbauraten auf. Die generelle Abbaubarkeit unterscheidet sich dabei jedoch zwischen thermophilen und mesophilen Cellulasen nicht (Lynd et al., 1989, 2002; Zverlov et al., 2009).

Tabelle 2.4.: Milieuoptyima bei Hydrolyse und Acidogenese sowie Acetogenese und Methanogenese (Weiland, 2001).

| Parameter | Hydrolyse & Acidogenese | Acetogenese & Methanogenese |
|-----------------------------------|---|--------------------------------|
| Temperatur [$^{\circ}\text{C}$] | 25 - 30 | 32 - 42; 50 - 58 |
| pH Wert [] | 5,2 - 6,3 | 6,7 - 7,5 |
| C/N - Verhältnis | 10/1 - 45/1 | 20/1 - 30/1 |
| Trockenrückstand [TR] | $< 40\%$ | $< 30\%$ |
| Redox-Potential [mV] | + 400 bis - 300 (fakultativ anaerob) | $< - 250$ (obligat anaerob) |
| Nährstoffbedarf C/N/P/S | 500/15/5/3 | 600/15/5/3 |
| Spurenelemente | keine spez. Ansprüche | Ni, Co, Mo, Se |

Landwirtschaftliche Biogasanlagen in Deutschland werden zur Zeit lediglich zu 6 % thermophil betrieben (vTI, 2010). Dementsprechend gering sind Erfahrungen, wie sich die höheren Abbaugeschwindigkeiten auf den Biogasertrag auswirken. Der energetische Aufwand für die Temperierung von NawaRo-Fermentern ist nach Ergebnissen von Lindorfer et al. (2006) und Langhans (2007) bei thermophiler Betriebsweise nicht zwangsläufig höher als bei mesophiler. Beide Autoren berichten von der Notwendigkeit des Kühlens, um den mesophilen Temperaturbereich nicht zu überschreiten. Dieser

Effekt trete hauptsächlich bei großen NawaRo-Anlagen und hohen Raumbelastungen auf.

Makro- und Mikronährstoffe

Die anaerobe Fermenterbiologie benötigt für die verschiedenen Stoffwechselreaktionen eine ausreichende Versorgung mit Nährstoffen. Von einer ausgewogenen Konzentration an Hauptnährstoffen ist bei einem C:N:P:S-Verhältnis von etwa 600:15:5:3 auszugehen (Weiland, 2001). Bei einem zu geringen Stickstoffanteil kann der im Substrat enthaltene Kohlenstoff von der Biozönose nicht vollständig zu Biogas umgewandelt werden. Bei zu hohem Stickstoffanteil besteht durch die vermehrte Bildung von Ammoniak die Gefahr einer Prozesshemmung. Hohe Gehalte an Schwefel führen zu einer vermehrten Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S). H_2S -Konzentrationen von über 50 g l^{-1} können zu einer Prozesshemmung führen.

Hohe Schwefelgehalte führen zur Ausfällung von Metallsulfiden und damit zu einer Reduzierung von biologisch verfügbaren Schwermetallen. Bei hohen Schwermetallgehalten können so toxische Konzentrationen vermieden werden. Bereits geringe Gehalte an essentiellen Metallen werden durch hohe Schwefelgehalte weiter reduziert und können zu Mangelercheinungen führen (Zayed und Winter, 2000).

Über den Bedarf an Spurenelementen gibt es in der Literatur abweichende Angaben. Es wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedenste Versuche durchgeführt, um den Bedarf der anaeroben Biozönose zu bestimmen. Die Vielzahl der Versuchsdurchführungen und Substrate erschweren den Vergleich der Untersuchungsergebnisse. So untersuchten z. B. Schönheit et al. (1979); Diekert et al. (1981); Scherer und Sahm (1981); Florencio et al. (1993, 1994) in Batchversuchen die Auswirkungen einzelner Elemente oder Mischungen verschiedener Elemente. In diesen Versuchen wurden neben synthetischen Substraten auch Prozesswässer untersucht.

Daneben wurden auch eine Vielzahl von kontinuierlichen Versuchen durchgeführt, auch dabei kamen unterschiedlichste Elemente und Substrate zum Einsatz. Beispiele für diese kontinuierlichen Versuche zur Bestimmung des Spurenelementbedarfs der anaeroben Biozönose sind Speece et al. (1983); Gonzalez-Gil et al. (1999); Zayed und Winter (2000).

Die Vielzahl von unterschiedlichen Mikroorganismen, die am anaeroben Abbau beteiligt sind, macht die Bestimmung eines allgemeingültigen Spurenelementbedarfs schwierig. Abhängig vom Substrat stellt sich im Fermenter eine angepasste Mischpopulation aus Bakterien und Archaea ein. In den üblichen einphasigen Fermentern existieren die Mikroorganismen der verschiedenen Abbaustufen nebeneinander. Es muss daher für

alle beteiligten Organismen eine möglichst optimale Versorgung sichergestellt werden. Die Ansprüche der einzelnen Arten unterscheiden sich dabei deutlich von einander. Besonders die Archaea haben auf Grund ihrer biologischen Sonderstellung erhöhte Anforderungen an die Spurenelementversorgung. Ein Beispiel dafür sind unterschiedliche Koenzyme und Kofaktoren, die häufig Metallionen enthalten (König, 1986). Eine Zusammenfassung verschiedener Arbeiten zum spezifischen Spurenelementbedarf unterschiedlicher Organismen wurde von Zandvoort et al. (2006) durchgeführt. Arbeiten zur Rolle verschiedener Spurenelemente in anaeroben Stoffwechselreaktionen wurden von Oleszkiewicz und Sharma (1990) zusammengestellt.

Für den Laborbereich gibt es Empfehlungen für Spurenelementzusätze, um eine ausreichende Versorgung von methanogenen Mikroorganismen zu gewährleisten. Spurenelementlösungen nach DIN (1998) und DSMZ (2009) sind in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Tabelle 2.5.: Spurenelementzusätze für methanogene Mikroorganismen (DIN, 1998; DSMZ, 2009).

| Spurenelementlösung nach DIN 11734 | | Spurenelementlösung DSMZ 141 | |
|---|----------------------|--|----------------------|
| Dosierung: 10 ml auf 1 l Medium | | Dosierung: 10 ml auf 1 l Medium | |
| | [g l ⁻¹] | | [g l ⁻¹] |
| MnCl ₂ x 4 H ₂ O | 0,05 | Nitrilotriessigsäure | 1,5 |
| H ₃ BO ₃ | 0,005 | MgSO ₄ x 7 H ₂ O | 3 |
| ZnCl | 0,005 | MnSO ₄ x H ₂ O | 0,5 |
| CuCl ₂ | 0,003 | NaCl | 1 |
| Na ₂ MoO ₄ x 2 H ₂ O | 0,001 | FeSO ₄ x 7 H ₂ O | 0,1 |
| CoCl ₂ x 6 H ₂ O | 0,01 | CoSO ₄ x 7 H ₂ O | 0,18 |
| NiCl ₂ x 6 H ₂ O | 0,01 | CaCl ₂ x 2 H ₂ O | 0,1 |
| Na ₂ SeO ₃ | 0,005 | ZnSO ₄ x 7 H ₂ O | 0,18 |
| | | CuSO ₄ x 5 H ₂ O | 0,01 |
| | | KAl(SO ₄) ₂ x 12 H ₂ O | 0,02 |
| | | H ₃ BO ₃ | 0,01 |
| | | Na ₂ MoO ₄ x 2 H ₂ O | 0,01 |
| | | NiCl ₂ x 6 H ₂ O | 0,025 |
| | | Na ₂ SeO ₃ x 5 H ₂ O | 0,03 |
| auffüllen mit dest. H ₂ O auf 1 l | | dest. H ₂ O | 1 l |

Die Bestimmung der im Fermenter für Mikroorganismen verfügbaren Spurenelemente ist schwierig. Es wird angenommen, dass Spurenelemente nur in gelöster Form und in einigen wenigen Komplexen bioverfügbar sind und mittels Ionentransport durch die Zellmembran aufgenommen werden können (Zandvoort et al., 2006). Für die Verfügbarkeit sind daher pH-Wert, Redoxpotential, Lösungs- und Fällungsreaktionen mit den

Puffersystemen von Schwefel (S^{-2}), Karbonat (CO_3^{-2}) und Phosphat (PO_4^{-3}) und die Chelatbildung von entscheidender Bedeutung (Callander und Barford, 1983a,b). Die tatsächlich verfügbaren Konzentrationen der Elemente sind daher verschieden von den Absolutgehalten im Fermenter.

Von der Notwendigkeit bzw. positiven Wirkung der Zudosierung von Spurenelementen bei der Vergärung von NawaRo unter hohen Raumbelastungen berichten diverse Autoren (Langhans, 2007; Preissler et al., 2007; Reinhold, 2005b; Zellmann und Friedmann, 2006; Friedmann und Kube, 2008).

Hemmstoffe

Bestimmte Stoffe oder chemische Verbindungen besitzen stark inhibierende Eigenschaften, die wichtigsten Hemmstoffe sind in Tabelle 2.6 aufgelistet. Die hervorgerufenen Prozessstörungen können, wie bei der Übersäuerung durch organische Säuren, bis zum irreversiblen Erliegen des gesamten Gärprozesses führen (Weiland, 2001).

Bakterien sind in der Lage, sich an wechselnde Umwelt- bzw. Fermenterbedingungen anzupassen. Die Adaptionszeit ist abhängig von der jeweiligen Substanz und den betroffenen Bakterienstämmen. Im Allgemeinen besteht die größte Gefahr, wenn plötzlich erhöhte Konzentrationen hemmender Substanzen auftreten, wie z. B. bei abruptem Substratwechsel oder Einsatz von Veterinärpharmaka.

2.1.2. Biomasse

Als Biomasse werden alle Substrate nativ organischen Ursprungs bezeichnet. Biomasse umfasst sowohl die lebende Phyto- und Zoomasse, als auch deren noch nicht mineralisierte Residuen (Exkremente und abgestorbene Organismen) und durch Umwandlungsprozesse entstandene Stoffe (z.B. Papier, Pflanzenöl, Bioabfall). Es wird zwischen Primär- und Sekundärprodukten unterschieden. Primärprodukte entstehen direkt durch Photosynthese, aus diesen werden durch Abbau- oder Umwandlungsprozesse Sekundärprodukte gebildet (Kaltschmitt und Hartmann, 2001).

Biomassen werden entweder gezielt angebaut oder fallen als Rest- bzw. Abfallstoffe an. Direkt für die Energiebereitstellung angebaute Pflanzen werden auch als Energiepflanzen oder als nachwachsende Rohstoffe (NawaRo) bezeichnet. Die Verstromung von NawaRo wird durch das EEG (Erneuerbare-Energien-Gesetz) durch Gewährung des NawaRo-Bonus gefördert. Die mengenmäßige Entwicklung des Biomassepotenzials hängt hauptsächlich von der Entwicklung des Energiepflanzenanbaus ab, da die Mengen der in Frage kommenden landwirtschaftlichen, kommunalen und industriellen

Tabelle 2.6.: Hemmstoffe und deren Hemmkonzentrationen beim anaeroben Abbau (Weiland, 2001; Schattauer und Weiland, 2006b; Wellinger et al., 1991).

| Hemmstoff | Konzentration [mg l ⁻¹] | Anmerkung |
|----------------------|--|---|
| Ammonium | > 2.700 | Hemmung verstärkt durch steigenden pH-Wert und steigende Temperatur, hohe Adaptionsefähigkeit |
| Ammoniak | > 150 | |
| Flüchtige Fettsäuren | > 2.000 (pH = 7) | Hemmung verstärkt durch sinkenden pH-Wert, hohe Adaptionsefähigkeit |
| Sauerstoff | > 0,1 | hemmt die obligat anaeroben Bakterien der Acetogenese und Methanogenese |
| Schwefelwasserstoff | > 50 | Hemmung verstärkt durch sinkenden pH-Wert, hohe Adaptionsefähigkeit |
| Kalium | > 300 | Adaptionsefähigkeit |
| Natrium | > 240 | |
| Calcium | > 280 | |
| Schwermetalle | Cu > 50 Cr > 100 Ni > 40 Pb > 400 Zn > 150 | nur gelöste Metalle wirken hemmend, Fällung durch Sulfid |
| Desinfektionsmittel | k. A. | meist nur Initialhemmung |
| Antibiotika | k. A. | |

Reststoffe stagnieren (Wuppertal-Institut, 2006). Die Biogaspotentiale im Vergleich zu den Potentialen an Festbrennstoffen sind in Tabelle 2.7 dargestellt.

Die Verwertung der Biomasse ist von den jeweiligen Zusammensetzungen abhängig, in Tabelle 2.8 sind typische Biomassen und ihre Inhaltsstoffe dargestellt.

Generell sind fast alle organischen Stoffe oder Substrate mit organischem Anteil für eine Vergärung geeignet. Eine Ausnahme bildet Lignin, dessen interne Bindungen anaerob nahezu nicht hydrolyisierbar sind. Lignin ist in pflanzlichen Zellwänden eingelagert und bewirkt deren Verholzung. Ein Abbau von Lignin findet praktisch nur durch lignicole Pilze statt, diese Weißfäulepilze synthetisieren geeignete Exoenzyme, um Lignin zu oxidieren und damit den Abbau einzuleiten. Einige aerobe Bakterien sind ebenfalls bedingt in der Lage Lignin abzubauen, für anaerobe Mikroorganismen ist dies nahezu unmöglich (Oldier und Artaud, 1992).

Tabelle 2.7.: Technische Potenziale verschiedener Biomassen in Deutschland, zusammengestellt nach Wuppertal-Institut (2006). Mengenangaben beziehen sich auf die Frischmasse. ¹ Diese Stoffströme können entweder thermisch oder zur Biogasproduktion genutzt werden.

| | Energetisch nutzbar [Mio. Mg a ⁻¹] | Energieträgerpotenzial [PJ] Festbrennstoff Biogas | |
|-----------------------------------|---|---|------------------|
| Holz | | | |
| Waldrestholz | 13,7 | 169 | - |
| zusätzlich nutzbar Waldholz | 10,7 | 132 | - |
| Schwachholz | 10 | 123 | - |
| Industrierestholz | 6 | 78 | - |
| Altholz | 4 | 57 | - |
| Landschaftspflegeholz | 0,5 | 0,5 | - |
| Summe | 44,9 | 563 | - |
| Halmgut | | | |
| Stroh | 9,3 | 130 | - |
| Gras, Dauergrünland | 3,3 | 46 | 19 ¹ |
| Landschaftspflege | 1,4 | 17 | 12 ¹ |
| Summe | 14 | 192 | 31 ¹ |
| sonstige Reststoffe | | | |
| Exkremente & Einstreu | 162,3 | - | 96 |
| Ernterückstände | 13,8 | - | 18 |
| org. Siedlungsabfall | 8,8 | - | 16 |
| org. Industrie- und Gewerbeabfall | 5,2 | - | 12,6 |
| Summe | 190,1 | - | 143 |
| Energiepflanzen | | 101 | 86 ¹ |
| Gesamtsumme | | 857 | 260 ¹ |

Biomasse ist aus verschiedensten chemischen Verbindungen aufgebaut, die sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften für eine spätere Nutzung unterscheiden.

In dieser Arbeit wird sich mit der Biogaserzeugung beschäftigt, für deren Wirtschaftlichkeit sind die Abbaubarkeit der Substrate und die jeweiligen Methanerträge ausschlaggebend. In Tabelle 2.9 sind die Abbaubarkeiten und Biogaserträge der wesentlichen Naturstoffe dargestellt.

Die in Biogasanlagen tatsächlich erreichten Erträge sind meist geringer, da die Verweilzeiten für einen totalen Abbau wirtschaftlich oft nicht realisierbar sind. Zudem sind die eingesetzten Substrate in der Regel ungenügend aufgeschlossen (Weiland, 2001).

Tabelle 2.8.: Zusammensetzung von verschiedenen Biomassen; ¹ nach Wayman und Parekh (1990), ² nach Malburg et al. (1992), ³ nach Fischer und Krieg (2001), ⁴ Amon et al. (2003), ⁵ Ballard et al. (2001).

| Bestandteil | Anteil an der Trockenmasse [%] | | | |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | Hölzer ¹ | Futtergräser ² | Küchenabfälle ³ | Maissilage ^{4,5} |
| Cellulose | 46 - 48 | 24 - 36 | 50,8 | 19,3 - 37,3 |
| Hemicellulose | 22 - 34 | 8 - 38 | 6,7 | 17,6 - 38 |
| Lignin | 19 - 31 | 4,3 - 8 | 9,9 | 4,3 - 8,6 |
| Proteine | k. A. | 7 - 17 | k. A. | 5,9 - 10,1 |
| Lösliche Komponenten | k. A. | 8 - 33 | k. A. | 48,8 - 69,4 |

Tabelle 2.9.: Vorkommen und anaerobe Abbaubarkeiten verschiedener Naturstoffe nach Bidlingmaier und Müsken (1997) sowie deren theoretisch möglichen Biogaserträge nach Weiland (2001).

| Naturstoff | Vorkommen | anaerobe Abbaubarkeit | theo. Biogasertrag [l _N kg ⁻¹] |
|---------------|----------------|-----------------------|--|
| Cellulose | Zellwand | schwer | 960 |
| Hemicellulose | Zellwand | mittel | k. A. |
| Lignin | Zellwand | kaum | ca. 0 |
| Stärke | Speicherorgane | leicht | 830 |
| Fette | Speicherorgane | leicht | 1.400 |
| Proteine | Zellplasma | leicht | 900 |

Cellulose und Hemicellulose

Cellulosen stellen vor Hemicellulosen die mengenmäßig bedeutensten organischen Moleküle dar. Bei beiden Gruppen handelt es sich um Glucosepolymere. Cellulosen sind aus bis zu 15.000 Glucoseeinheiten linear aufgebaut, Hemicellulosen dagegen sind verzweigt und bestehen aus weniger Einheiten. Celluloseketten vernetzen sich und bilden dadurch kristallartige Strukturen (Hess, 2003). Der Abbau von Cellulose ist nur relativ wenigen Mikroorganismen möglich und erfolgt auf Grund der Molekülgröße hydrolytisch durch cellulytische Exoenzyme. Die aus kürzeren Glucoseketten bestehenden Hemicellulosen liegen nichtkristallin vor und werden deshalb schneller als Cellulosen abgebaut (Knackmuss, 1997).

Thermophile Cellulasen weisen im Vergleich zu mesophilen deutlich höhere Abbauraten auf. Die Abbaubarkeit unterscheidet sich dabei jedoch zwischen thermophilen und mesophilen Cellulasen nicht (Lynd et al., 1989, 2002; Zverlov et al., 2009).

Proteine

Proteine sind aus Aminosäuren aufgebaute Polypeptide und wichtiger Bestandteil der Zellen. Proteinasen sind in der Lage Peptidbindungen zu hydrolysieren und leiten damit den Proteinabbau ein (Moriwara und Oda, 1992). Wird dem Fermenter sehr viel proteinreiches Kosubstrat zugeführt, kann sich ein enges C/N-Verhältnis einstellen (siehe Tabelle 2.4). Durch Stickstoffanreicherung wird auch der Gehalt an inhibierend wirkendem Ammoniak (NH_3) erhöht.

Lignin

Lignin enthält, im Gegensatz zu Cellulose und Hemicellulose, nahezu keine hydrolysierbaren Bindungen. Zusammen mit einer stark vernetzten Struktur und einem hohen Molekulargewicht erschwert dies den Abbau durch Mikroorganismen (Knackmuss, 1997). Lignin wird von keinem bekannten Organismus als ausschließliche Energiequelle benutzt und selbst die aerob relativ leicht abbaubaren Cellulosen und Hemicellulosen, werden durch Inkrustierungen von Lignin effektiv gegen mikrobiellen Abbau geschützt (Leisola und Garcia, 1989).

Nur sehr wenige Organismen können Lignin für ihren Stoffwechsel nutzen. Eine Gruppe dieser spezialisierten Organismen sind Weißfäulepilze (Basidiomyceten), durch das Ausscheiden von Oxidasen und Peroxidasen ist es ihnen möglich, Lignin zu depolymerisieren (Knackmuss, 1997).

Fette

Fette sind Reserve- und Speichersubstanzen sowohl in pflanzlichen als auch in tierischen Zellen. Liegen Fette emulgiert vor, sind sie leicht hydrolysierbar. Dies setzt Temperaturen von mindestens 20°C voraus. Es existiert eine große Vielfalt an Lipasen und verschiedene Wege der Hydrolyse, diese sind ausführlich in Brune und Götz (1992) dargestellt.

2.1.3. Anwendungsgebiete

Die in der Natur unkontrolliert ablaufenden Prozesse des anaeroben Abbaus werden vom Menschen adaptiert und geregelt für den gezielten Abbau von organischer Substanz eingesetzt. Die Einsatzgebiete des anaeroben Abbaus sind dabei:

- Abwasserreinigung, Schlammfaulung
- Restabfall, Behandlung der organischen Anteile

- Bioabfall, meist als vorgeschaltete Stufe vor der Kompostierung
- Industrielle Reststoffe, Behandlung von organisch belasteten Prozesswässern und Produktionsrückständen
- Landwirtschaft
 - Behandlung von Wirtschaftsdüngern
 - Vergärung von NawaRo

Im Bereich der Abwasserbehandlung wird die Anaerobtechnik zur Stabilisierung von Klärschlämmen seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt (Seyfried, 2005). In Deutschland verfügen nach Destatis (2006) über 3.000 der knapp 10.000 deutschen Abwasserbehandlungsanlagen über eine Schlammfaulung. Der Anteil des unter Zuhilfenahme der Anaerobtechnik gereinigten Abwassers liegt deutlich höher, da eine Schlammfaulung in der Regel nur auf größeren Abwasserbehandlungsanlagen realisiert ist. Durch Biogas der anaeroben Abwasserbehandlung (Klärgas) wird etwa 1,1 % der Stromerzeugung aus erneuerbarer Energie bereitgestellt (BMU, 2009).

Ein weiteres Einsatzgebiet der Vergärung ist die Restabfallbehandlung. Es entfallen ca. 6 % der Behandlungskapazität auf anaerobe Verfahren (Turk et al., 2006; Santen et al., 2005; Grundmann und Rohring, 2005; Ketelsen et al., 2005). Die Anaerobtechnik findet im Rahmen der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) Anwendung und reduziert den organischen Anteil des Restabfalls. Im Jahr 2007 waren in Deutschland 50 MBA mit einer jährlichen Verarbeitungskapazität von 5,6 Mio. Mg im Betrieb. 11 dieser Anlagen haben eine Vergärungsstufe integriert und stellen zusammen 22 % der Behandlungskapazität (ASA, 2007).

In der Bioabfallbehandlung wird die Anaerobtechnik meist als vorgeschaltete Stufe vor der Kompostierung eingesetzt, um den anaerob abbaubaren Anteil energetisch zu nutzen. Nach Zahlen der Bundesgütegemeinschaft Kompost, die nach eigenen Angaben für etwa 75 % der behandelten Bioabfallmenge steht, werden etwa 20 bis 25 % der Bioabfälle in Deutschland anaerob behandelt (BGK, 2009). Die Anlagenzahl hat sich im vergangenen Jahrzehnt verdreifacht (Turk et al., 2007).

Landwirtschaftliche Biogasanlagen basieren auf Wirtschaftsdünger und NawaRo. Nach Angaben des Fachverbandes Biogas waren 2009 in Deutschland etwa 4.780 Biogasanlagen im Betrieb (FvB, 2010). Die Ergebnisse der repräsentativ angelegten Biogasmessprogramme der FAL (2005) und des vTI (2010) machen die Entwicklung hin zu einem verstärkten NawaRo-Einsatz deutlich. In der Erhebung zum ersten Biogasmessprogramm, lag bei über 90 % der Anlagen der Anteil an Wirtschaftsdünger am

Anlageninput bei über 25 %. 70 % der Anlagen setzen zu über 50 % Wirtschaftsdünger ein. Fünf Jahre später, bei der Datenerfassung zum zweiten Biogasmessprogramm, setzen nur noch etwa 50 % der Anlagen über 25 % Wirtschaftsdünger ein. Der Anteil der Anlagen mit über 50 % Wirtschaftsdünger am Anlageninput sank auf 24 %. Bei den NawaRo dominiert mit 78 % Maissilage die Inputsubstrate DBFZ (2009). Der Anteil des Biogases an der Stromerzeugung aus erneuerbarer Energie liegt bei 8,7 % (BMU, 2009).

2.2. Trockenfermentation

2.2.1. Überblick

Der Begriff der Trockenfermentation oder Trockenvergärung ist in der Fachwelt nicht genau definiert. Er beschreibt in Abgrenzung zur Nassfermentation oder -vergärung die anaerobe Behandlung von feststoffreichen Biomassen ohne die Zugabe von externen Flüssigkeiten. Bei der Nassvergärung werden dagegen hauptsächlich flüssige Substrate (Prozesswasser, Klärschlamm, Gülle, angemischte Biomassen) behandelt. Die ablaufenden biologischen Prozesse gleichen sich dabei.

Die Grenze im Wassergehalt zwischen der Trocken- und der Nassfermentation ist fließend. Der Übergang liegt zwischen pump- und rührfähigen Inputsubstraten auf der einen und stapelbaren auf der anderen Seite. Oft wird eine Grenze bei einem Trockenrückstand von 15 bis 30 % im Fermenterinput gezogen (Wilfert et al., 2004; Weiland, 2004; Turk et al., 2007).

Die in der Trockenfermentation eingesetzten Verfahren stammen ursprünglich aus der Abfallwirtschaft und wurden für die Verwertung von Bio- und Restabfällen entwickelt (Weiland, 2006). Die Trockenvergärung von Abfällen wird bereits seit Jahren erfolgreich durchgeführt. Die etablierten Techniken der Abfallwirtschaft wurden besonders nach der Novellierung des Erneuerbaren-Energien-Gesetzes (EEG) August 2004 (siehe Kapitel 2.2.3) und der daraus resultierenden Gewährung des Technologie-Bonus für die Trockenvergärung an die vielfältigen Anwendungsbereiche im Rahmen der Vergärung von Energiepflanzen angepasst. Die Förderung durch den Technologiebonus führte zur Entwicklung und Umsetzung einer Reihe von Verfahrenskonzepten. Begründet durch die geringe Anlagengröße der meist landwirtschaftlichen Anlagen und den Kostendruck der Betreiber, mussten seitens der Anlagenbauer technisch vereinfachte Konzepte realisiert werden. Zudem entstand durch andersartige Substrateigenschaften der nachwachsenden Rohstoffe im Bezug auf physikalische und biologische Parameter, ein erheblicher

Entwicklungsbedarf.

In der Vergärung von Restabfällen ist die Trockenvergärung etabliert. Im Jahr 2007 stellten Trockenfermentationsanlagen 44 % der anaeroben Restabfallbehandlungskapazität (ASA, 2007).

Im Bereich der landwirtschaftlichen Biogasanlagen waren 2004 fast ausnahmslos Verfahren der Nassfermentation im Betrieb. Die Förderung durch das EEG führte zu einem Anteil der Trockenfermentation am Gesamtbestand von etwa 1 % (DBFZ, 2009). Mit wenigen Ausnahmen arbeiten alle NawaRo-Trockenfermentationsanlagen heute nach zwei Verfahrensvarianten, der diskontinuierlichen Perkolation oder dem kontinuierlichen Pfropfenstromreaktor.

Tabelle 2.10.: Potentialvergleich der Trocken- und Nassfermentation in Deutschland (Scholwin et al., 2006). Herkunft der potentiellen Substrate und deren Energiepotentiale [PJ a^{-1}].

| Herkunft | Energiepotential [PJ a^{-1}] | |
|--------------------------------|---|---------------------|
| | Nassfermentation | Trockenfermentation |
| Industrielle Reststoffe | 13,8 | 4,8 |
| kommunale Reststoffe | | |
| Abfälle | 21,1 | 21,1 |
| Landschaftspflegegrün | 3,8 | 3,8 |
| NawaRo | 86,4 | 86,4 |
| Landwirtschaftliche Reststoffe | | |
| Dauergrünland | 11,1 | 11,1 |
| Ernterückstände | 16,3 | 16,3 |
| Tierische Exkremente | 96 | 50 |
| Stroh | 0 | 100,9 |
| Summe | 248,5 | 294,4 |

Das Substratpotential der Trockenfermentation liegt nach Scholwin et al. (2006) bei bis zu 294 PJ a^{-1} . In Tabelle 2.10 sind die Potentiale der Trockenfermentation denen der Nassfermentation gegenübergestellt. Die Hauptpotenziale sowohl der Nass- als auch der Trockenvergärung liegen im Bereich der NawaRo und der landwirtschaftlichen Reststoffe. Unterschiede beschränken sich auf die Behandlung von Gülle bei der Nassfermentation und die Verwertung von Stroh bei der Trockenfermentation. Grundsätzlich sind mit Ausnahme des Strohs alle für die Trockenfermentation geeigneten Stoffströme, bei entsprechender Aufbereitung, in Nassfermentationsanlagen vergärbar (Scholwin et al., 2006). Durch Anmischen mit Flüssigkeiten (z. B. Prozesswasser oder Gülle) können

diese in eine pumpfähige Form überführt werden.

Zu beachten ist, dass die Potentiale wenig über den wirtschaftlichen Einsatz bestimmter Substrate in der einen oder anderen Vergärungstechnik aussagen. Viele strukturreiche oder störfstoffhaltige Substrate sind nur nach aufwändiger Aufbereitung in der Nassvergärung einzusetzen. Der Einsatz dieser Substrate in Trockenfermentationsanlagen kann daher unter Umständen wirtschaftlich von Vorteil sein.

2.2.2. Verfahren

Innerhalb der Trockenfermentation unterscheidet man zwischen diskontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren (Abbildung 2.1), die sich weiter unterteilen lassen (Weiland, 2006).

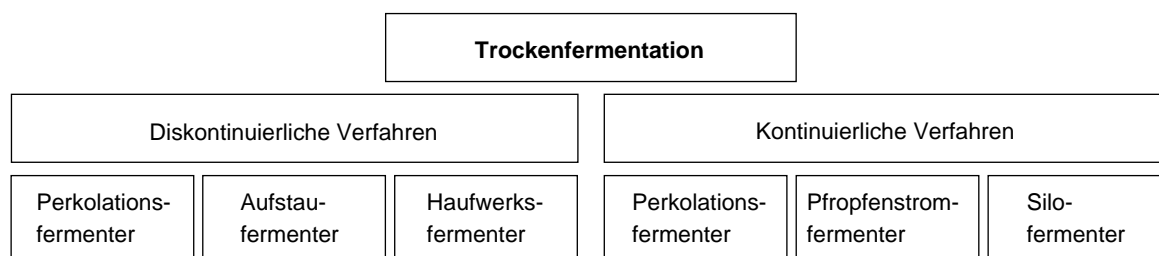


Abbildung 2.1.: Verfahren der Trockenfermentation nach Weiland (2006).

Bei den diskontinuierlichen Verfahren findet das Perkulations-, das Aufstau- und das Haufwerksverfahren Anwendung.

Beim **diskontinuierlichen Perkulationsverfahren** werden die zu vergärenden Biomassen in Garagen- oder Boxenfermentern vergoren. Die einzelnen Boxen werden in der Regel mit einem Teil bereits ausgefaulten Biomasse inokuliert und zusätzlich mit Perkolat berieselt. Die Fermenter arbeiten nach dem Batchprinzip und werden während der etwa vierwöchigen anaeroben Abbauphase weiter perkoliert. Um eine gleichmäßige Biogasproduktion zu erzielen, werden in der Praxis mindestens vier Fermenter zeitlich versetzt betrieben. Entscheidend bei diesem Verfahren ist die Perkolierbarkeit der in die Fermenter eingebrachten Substrate. Neben Anlagen zur Behandlung von Bio- und Restabfällen existieren inzwischen von verschiedenen Herstellern Praxisanlagen zur Vergärung von NawaRos nach diesem Verfahren (z. B. BEKON Energy Technologies GmbH & Co. KG., BIOFerm GmbH, Looock Biogassysteme GmbH und Biogas-Anlagenbau Langenau GmbH) (Lutz, 2007; Matzel, 2008; Looock, 2007; Meier, 2008).

Eine Abwandlung des Perkulationsverfahrens ist das 3A-Verfahren, es stellt eine Kombination von Vergärung und Kompostierung dar. Dieses Verfahren ist bisher ledig-

lich im Pilotmaßstab realisiert worden. In einem länglichen Boxenfermenter wird das Substrat zeitlich und räumlich getrennt eingebaut und durchläuft nacheinander drei Phasen. Die erste Phase ist aerob und führt zu einer Erwärmung des Substrates. In der zweiten Phase erfolgt ein anaerober Abbau, der durch Perkolation mit Gärflüssigkeit initiiert wird. In der dritten Phase erfolgt eine weitere Aerobisierung. Bei der Behandlung von Rest- oder Bioabfall würde sich eine Nachrotte anschließen (Müller et al., 2006).

Beim **Aufstauverfahren** wird das Substrat mit Gärflüssigkeit eingestaut und dadurch inokuliert. Probleme mit der Perkolierung sollen dadurch vermieden werden. Durch den Einstau kommt es zum Aufschwimmen der Substrate, diese müssen daher mittels Einbauten fixiert werden. Das Aufstauverfahren wurde bisher lediglich im Labor- und Pilotmaßstab realisiert (Linke et al., 2006; Kusch, 2007). Das Planungsbüro Ratzka GbR bietet Trockenfermentationsanlagen nach dem Aufstauverfahren an.

Das **Haufwerksverfahren** arbeitet ohne Gärflüssigkeit. Der anerobe Prozess wird durch intensive Rückmischung von bereits vergorenem Material gestartet. Um eine Versäuerung des Gärsubstrates zu verhindern, sind dabei große Rückführungsmengen erforderlich. Der Verzicht auf Gärflüssigkeiten ermöglicht die Verwendung von einfachen Boxenfermentern oder Folienschläuchen. Labor- und Pilotversuche erfolgten mit isolierten und beheizten Siloschläuchen in Kooperation mit der BAG Budissa Agroservice Gesellschaft mbH. Die Ergebnisse zeigen unzureichende Abbauleistungen, die durch Probleme bei der gleichmäßigen Durchmischung von Neu- und Altsubstrat sowie bei der Temperierung der Gärsubstrate begründet sind (Gegner, 2004; Jäkel et al., 2005; Linke et al., 2002).

Die kontinuierlichen Verfahren unterteilen sich in das Perkulations-, das Pfropfenstrom- und das Siloverfahren Weiland (2006).

Bei der **kontinuierlichen Perkolation** wird das zu vergärende Material in durchmischten Reaktoren (Perkolatoren) perkoliert und das dadurch gewonnene organisch hoch belastete Perkolat in einem Nassfermenter vergoren. Der Feststoff wird mittels Schneckenförderern, Kratzböden oder Vakuumpumpen aus dem Perkolator gefördert und entwässert. Die kontinuierliche Perkolation wurde nach dem ISKA[®]-Verfahren großtechnisch für die Behandlung von Restabfall umgesetzt (Santen et al., 2005; Santen, 2007; ASA, 2007). Nach technischen Problemen ist inzwischen in Deutschland nur noch eine Anlage dieses Typs im Betrieb (Fricke, 2010).

Fermenter nach dem **Pfropfenstromprinzip** sind in der Regel als liegende Reaktoren ausgeführt und werden mittels langsamlaufenden Rührwerken partiell gemischt. Das Substrat soll dabei den Fermenter von Eintrag bis Austrag langsam durchlaufen,

damit sich, entsprechend den nacheinander ablaufenden Phasen des anaeroben Abbaus, unterschiedliche Milieuverhältnisse einstellen können. Durch Rückführung des Fermenterablaufs erfolgt eine stetige Impfung. Pfropfenstromfermenter werden seit Jahren von der STRABAG Umwelthanlagen GmbH und der Kompogas AG angeboten. Der Ursprung dieser Technik ist die Abfallbehandlung, inzwischen sind einige Praxisanlagen zur Vergärung von NawaRo im Betrieb (Langhans, 2008; Caviziel und Gebauer, 2008).

Das **Siloverfahren** zeichnet sich durch schlanke, siloartige Fermenter aus, die ohne Rührwerke betrieben werden. Eine Durchmischung des Gärsubstrates wird durch Dickstoffpumpen oder Gaseinpressung erreicht. Die Beschickung erfolgt am Kopf des Fermenters, die Entnahme des Gärsubstrates am konisch ausgeformten Boden. Auch diese Technik stammt aus der Vergärung von Bio- und Restabfällen. Für die NawaRo-Vergärung wurde die Technik von der Fa. Organic Waste Systems nv angepasst und bisher einmal großtechnisch umgesetzt (Kaendler und Six, 1995; Six, 2006).

2.2.3. Trockenfermentation im EEG

Bedarf für eine Begriffsbestimmung der Trockenfermentation entstand durch die Förderung der erneuerbaren Energien durch das EEG. Mit der Novellierung im Jahr 2004 wurden Fördermechanismen für den Einsatz bestimmter Substrate und Techniken eingeführt. Bei Vergärung von Biomasse durch Trockenfermentation wurde die Mindestvergütung um 2 Cent je kWh_{el} erhöht. Der ausschließliche Einsatz von NawaRo und Gülle wurde durch eine Anhebung der Mindestvergütung um 4 bis 6 Cent je kWh_{el} gefördert. Diese Förderung durch den sogenannten Technologie- bzw. NawaRo-Bonus führte zu einem verstärkten Interesse an Verfahren zur Trockenfermentation von NawaRo und zu einer Diskussion über die Abgrenzung von Nass- zu Trockenfermentationsverfahren (Wagner, 2005).

Die Diskussion über die Abgrenzung der Trockenfermentation führte im Januar 2007 zu einer Auslegungshilfe des BMU (BMU, 2007). Diese sollte die Unsicherheiten zwischen Anlagenbetreibern und Netzbetreiber in Fragen der Vergütung der eingespeisten Energie ausräumen.

Grundsätzlich bezieht sich die Förderung durch den Technologie-Bonus auf Anlagentechnik, die gegenüber herkömmlichen Verfahren einen Technologie- bzw. Innovationsvorsprung haben muss. Die Förderung hat den Zweck, höhere Investitionskosten, die bei der Einführung innovativer, besonders energieeffizienter Technik entstehen, auszugleichen. In der Auslegungshilfe wurde die Trockenfermentation und deren Energieeffizienz im Sinne des EEG anhand folgender Kriterien definiert.

- Wassergehalt: Zusätzlich zur Stapelbarkeit der eingesetzten Substrate muss der durchschnittliche Wassergehalt in der Regel unter 70 % liegen. Vom 70 %-Kriterium ausgenommen sind Maissilage, Getreideganzpflanzensilage, Rinderfestmist, Schweinefestmist, Grassilage, frischer Grasschnitt, Rübenblattsilage und Raps ganzpflanzensilage. Diese Substrate werden als generell geeignet angesehen.
- Energieeffizienz: Um dem Kriterium einer energieeffizienten Technik zu genügen, sind Grenzwerte für die Raumbelastung im Fermentersystem sowie für die organische Fracht aus dem letzten aktiven Fermenter einzuhalten.
 - Raumbelastung: Eine Raumbelastung von mindestens 3,5 kg organischer Trockensubstanz pro Kubikmeter effektives Nutzvolumen und Tag ist einzuhalten.
 - Organische Fracht: Die organische Fracht aus dem letzten aktiven Fermenter, gemessen als Essigsäureäquivalent, darf maximal 2000 mg l⁻¹ betragen.
- Gärrestlager: Ein Anschluss des Gärrestlagers für pumpfähige Gärreste an die Gasfassung wird vorausgesetzt.

Die Analysen sind durch ein akkreditiertes Labor durchzuführen. Die Einhaltung der Kriterien sind durch einen neutralen, fachlich geeigneten Gutachter zu dokumentieren.

Diese Definition der Trockenfermentation führte dazu, dass neben den in Kapitel 2.2.2 vorgestellten Verfahren auch angepasste Nassfermentationsanlagen die Kriterien des Technologie-Bonus einhalten konnten. So errichteten unterschiedliche Firmen (z. B. Schmack Biogas AG und Agraferm Technologies AG) Biogasanlagen, die den Technologie-Bonus für Trockenfermentation erhielten, deren Anlagensysteme jedoch mit denen der Nassfermentation vergleichbar sind (vTI, 2010).

Mit der Novellierung des EEG vom 01.01.2009 entfiel der Technologie-Bonus für Trockenfermentationsverfahren, da diese Techniken als etabliert angesehen werden. Mit dieser Novellierung dürfte auch die Diskussion über die genaue Abgrenzung zur Nassvergärung beendet sein, da nun eine rechtliche Gleichstellung der Verfahren besteht.

2.3. Prozessanalytik

Der anaerobe Abbau ist ein komplexer mehrstufiger Prozess. Dieser Prozess wird von unterschiedlichen biologischen, chemischen und physikalischen Größen beeinflusst. Das frühzeitige Erkennen von Prozessstörungen und das schnelle Einleiten von Gegenmaßnahmen erfordern eine messtechnische Überwachung der Abbauvorgänge. Werden Pro-

zessstörungen nicht rechtzeitig erkannt, kann dies zu einem Einbruch in der Biogasproduktion, in schweren Fällen zu wochenlangen Ausfällen, führen. Besonders bei Biogasanlagen mit hohen Raumbelastungen und geringen Verweilzeiten ist von einer erhöhten Gefahr auszugehen.

Nach Weiland (2008) ist ein zuverlässiger Betrieb und eine hohe Anlagenverfügbarkeit nur bei messtechnischer Erfassung der gesamten Prozesskette zu erreichen. Die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage hängt entscheidend von der Biogasproduktion ab, Produktionsausfälle sind Verluste. Demnach sind die Inputsubstrate, der Fermenterinhalt und das erzeugte Biogas regelmäßig zu beproben und zu analysieren.

Inputsubstrate

Die Analyse der Inputsubstrate dient bei Anlagen mit einer geringen Anzahl von Inputsubstraten der Gewährleistung einer gleichbleibenden Qualität und der eventuellen Anpassung der Fütterung an schwankende Substratqualitäten. Verdorbene Chargen oder Chargen minderer Qualität werden erkannt und dementsprechend behandelt. Bei NawaRo-Anlagen erfolgt in der Regel auch die Abrechnung mit den Substratlieferanten über die Qualität der Substrate, meist definiert durch den Trockenrückstand.

Bei Biogasanlagen mit stark wechselnden Inputsubstraten ist die Untersuchung dieser erforderlich, um eine gleichmäßige Raumbelastung zu gewährleisten und den Prozess nicht durch starke Schwankungen zu belasten.

Fermenterinhalt

Die Analyse des Fermenterinhaltes spiegelt den Zustand der anaeroben Biozönose wieder. Die Analyse besteht meist aus der Bestimmung der Stoffwechselprodukte, der organischen Säuren. Reichern sich einzelne oder mehrere Säuren an, führt dies zu einer Hemmung und das Gleichgewicht der einzelnen Abbauschritte wird gestört. Die Einzelschritte sind aufeinander angewiesen, um nicht durch die Aufkonzentration der Stoffwechselzwischenprodukte gehemmt zu werden.

Bei gut abbaubaren und gelösten Stoffen ist die Methanogenese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (vgl. Kapitel 2.1). Können die Stoffwechselprodukte der Acetogenese, hauptsächlich Essigsäure und H_2 , nicht im gleichen Maße von der Methanogenese verwertet werden, kommt es zu deren Anreicherung. Die Umwandlung von Propionsäure in Essigsäure in der Acetogenese ist thermodynamisch nur innerhalb eines engen Fensters des Wasserstoffpartialdrucks möglich. Der Wasserstoffpartialdruck wird durch die Methanogenese niedrig gehalten (vgl. Tabelle 2.2), bei Hemmung der Me-

thanogenese reichert sich Wasserstoff an. Der steigende Wasserstoffpartialdruck macht die Umwandlung von Propionsäure thermodynamisch unmöglich. Durch die Hemmung der Acetogenese erhält die Methanogenese nicht mehr ausreichend Essigsäure und die Biogasproduktion verringert sich weiter. Die erhöhten Konzentrationen der organischen Säuren wirken zusätzlich hemmend auf die Biozönose.

Der Gehalt an organischen Säuren kann gaschromatographisch bestimmt werden. Diese Analytik ermöglicht es, das Spektrum der Einzelsäuren aufzuschlüsseln und damit die Aktivität der Abbauschritte zu beurteilen und frühzeitig Prozessstörungen zu detektieren. Die Durchführung ist lediglich in entsprechend ausgerüsteten Laboren möglich. Eine Online-Messung ist bisher aufgrund der aufwendigen Probenvorbehandlung nicht realisierbar (Weiland, 2008).

Die Bestimmung des FOS / TAC zielt ebenfalls auf den Gehalt an organischen Säuren. Die Analyse erfolgt durch eine Zweipunkt-Titration und beschreibt das Verhältnis von flüchtigen organischen Säuren (FOS) in mg l^{-1} zur Carbonatkonzentration (TAC) in mg l^{-1} . Bedingt durch die Titration sind die Werte als Näherungen zu verstehen. Die Titration erfolgt mit Schwefelsäure. Für den TAC wird vom Ausgangswert bis auf pH 5,0 titriert. Die Bestimmung des FOS erfolgt durch Titration von pH 5,0 auf 4,4. Der Quotient von FOS zu TAC wird zur Beschreibung des Anlagenzustandes herangezogen.

Eine einheitliche Bewertung der ermittelten Werte ist nicht möglich, da der FOS / TAC abhängig vom Substrat und von der Durchführung der Analyse stark schwankt (Weiland und Rieger, 2006; Weichgrebe et al., 2007; Weiland, 2008). Die ermittelten Größen sind von Gleichgewichtsreaktionen abhängig, dies führt während der Titration zu schwankenden pH-Werten. Das Erreichen von stabilen pH-Werten ist daher sehr langwierig. Eine Vergleichbarkeit der Messwerte erfordert eine einheitliche Durchführung (vgl. Kapitel 3.5).

Der pH-Wert reagiert durch ein Absinken auf steigende Konzentrationen an organischen Säuren. Auf Grund der Pufferung durch den Carbonat- und Ammoniumpuffer reagiert der pH jedoch stark zeitverzögert und ist damit für das Erkennen von Prozessstörungen nur eingeschränkt geeignet. Die regelmäßige Bestimmung gibt Auskunft über das Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium zu Ammoniak (Weiland, 2008).

Stickstoff ist ein wichtiger Nährstoff für den Zellaufbau der anaeroben Mikroorganismen. Das Verhältnis von Ammonium und Ammoniak ist dabei abhängig von Temperatur und pH-Wert. Schon geringe Konzentrationen von Ammoniak wirken hemmend (Tabelle 2.6). Die Kontrolle der Stickstoffgehalte ist besonders bei der Vergärung proteinreicher Stoffe oder bei thermophilen Fermentern wichtig für die Prozessüberwachung.

Um Probleme bei der Durchmischbarkeit des Fermenters zu vermeiden, sollte in

regelmäßigen Abständen der Trockenrückstand (TR) des Fermenterinhalt es bestimmt werden. Die Bestimmung der Viskosität des Fermenterinhalt es ist nach Weiland (2008) bisher nicht möglich. Für eine Beurteilung von Viskositätsänderungen kann jedoch die Leistungsaufnahme der Rührwerke herangezogen werden.

Biogas

Bei konstantem Substratinput (Menge, Qualität, Intervalle) kann auch über die Gasproduktion und deren Zusammensetzung die Funktion und Leistung des Fermenters bewertet werden. Eine Abnahme der Gasproduktion und / oder der Methankonzentration ist dann ein deutliches Zeichen für eine Prozessüberlastung oder Inhibierung (Weiland, 2008).

Durch die Messung der H_2 -Konzentration im Biogas kann schon vor einer Anreicherung von organischen Säuren auf eine Störung der Methanogenese geschlossen werden. Auf Grund von schwankenden Konzentrationen ist eine möglichst kontinuierliche Messung erforderlich. Aus der Entwicklung der Messwerte kann auf eine Störung geschlossen werden. Die Messung der H_2 -Konzentration im Biogas erfolgt in der Praxis über einen elektrochemischen Sensor (Weiland, 2008). Zosel et al. (2008) beschreiben die Entwicklung eines H_2 -Sensors für die Flüssigphase. Franke et al. (2008) erprobten erfolgreich die Prozessregelung mit Hilfe der H_2 -Konzentration im Biogas.

Eine in der Entwicklung befindliche Analysetechnik ist die Bestimmung von Essig- und Propionsäure mittels Gas-Sensoren-Arrays. Durch die Kombination von chemisch sensitiven Metalloxidsensoren wird die Konzentration von Essig- und Propionsäure im Biogas bestimmt. Bei Praxisreife dieser Technik wäre eine Onlinemessung möglich (Walte et al., 2008).

In der Praxis wird die Prozessanalytik unterschiedlich gehandhabt. Zum Einen erfolgt die Betreuung über geeignete Labore meist durch die regelmäßige Bestimmung des Gehaltes an organischen Säuren als Essigsäure-Äquivalent (HAc -Äquivalent). Zum Anderen bestimmt der Betreiber direkt vor Ort den pH-Wert und / oder den FOS / TAC und versucht daraus Rückschlüsse auf den Prozess zu ziehen. Ein H_2 -Sensor ist in der Regel nicht installiert.

Neben der Art der Analytik sind auch die Intervalle wichtig, so wird bei kleineren landwirtschaftlichen Biogasanlagen häufig nur alle paar Monate eine Probe analysiert. Größere, durchsatzorientierte NawaRo-Anlagen haben engere Analyseintervalle.

2.4. Spurenelementgehalte in Biogassubstraten

Der anaerobe Abbau erfordert bestimmte Gehalte an verfügbaren Makro- und Mikronährstoffen (vgl. Kapitel 2.1.1). Die Spurenelementgehalte in Biogasanalgen sind abhängig von den Inputsubstraten. Besonders bei der alleinigen Vergärung von ackerbaulich erzeugten Biomassen sind die zugeführten Mengen an Makro- und Mikronährstoffen gering. Damit tritt besonders bei vielen landwirtschaftlichen Trockenfermentationsanlagen die Gefahr einer Hemmung der Abbauprozesse durch einen Mangel an essentiellen Nährstoffen auf. Der Gehalt an Nährstoffen sagt allerdings wenig über die tatsächlich für anaerobe Mikroorganismen verfügbaren Konzentrationen aus (vgl. Kapitel 2.1.1).

Tabelle 2.11.: Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in Maissilagen (mg kg^{-1} in der Trockenmasse) (LUFA, 2009b). Daten der Ernten 2003 bis 2009.

| | 2009 | 2008 | 2007 | 2006 | 2005 | 2004 | 2003 | Zielwert |
|----------------------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|----------|
| TR [%] | 35,5 (18,6 - 58) | 35 | 34,2 | 35,4 | 33,4 | 34 | 34,6 | 28-35 |
| Cu [mg kg^{-1}] | 6,9 (3,5 - 12,7) | 6,1 | 6,6 | 4,3 | 3,7 | 3,8 | 3,9 | 10 |
| Zn [mg kg^{-1}] | 36 (14 - 217) | 34 | 32 | 39 | 34 | 33 | 35 | 50 |
| Mn [mg kg^{-1}] | 34 (5 - 123) | 31 | 26 | 36 | 29 | 30 | 37 | 50 |
| Fe [mg kg^{-1}] | 95 (31 - 1050) | 97 | 82 | 97 | 93 | 101 | 93 | 50 |

Für die beiden pflanzlichen Hauptsubstrate landwirtschaftlicher Biogasanlagen (Mais- und Grassilage) sind die Mittelwerte und die Schwankungsbreiten der Gehalte an Spurenelementen in Tabelle 2.11 bis 2.13 aufgeführt. Die Daten stammen aus den Erhebungen der LUFA Nord-West für die Jahre 2002 bis 2009 und umfassen jeweils mehrere tausend Einzelproben aus Niedersachsen. Die Daten spiegeln die enorme Schwankungsbreite der Konzentrationen wider, so liegt etwa der Gehalt an Eisen (Fe) in der Trockenmasse von Grassilagen im Jahr 2009 zwischen 39 und 6165 mg kg^{-1} . Die Auswirkung der pedogenen Verhältnisse sowie der Düngung auf den Nährstoffgehalt in der Pflanzenmasse ist erheblich.

Tabelle 2.12.: Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in Grassilagen (mg kg⁻¹ in der Trockenmasse) (LUFA, 2009a). Daten der Ernten 2002 bis 2009.

| | 2009 | 2008 | 2007 | 2006 | 2005 | 2004 | 2003 | 2002 |
|---------------------------|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| TR [%] | 40,4 (16,8 - 83,6) | 42,2 | 40,7 | 42,8 | 40,6 | 36,1 | 43,7 | 39,3 |
| Cu [mg kg ⁻¹] | 10,1 (3,2 - 73) | 9,9 | 9,5 | 7,5 | 7,3 | 7,8 | 7,8 | 8,3 |
| Zn [mg kg ⁻¹] | 44 (16 - 699) | 45 | 47 | 45 | 43 | 48 | 48 | 42 |
| Mn [mg kg ⁻¹] | 144 (14 - 711) | 160 | 150 | 139 | 133 | 143 | 142 | 153 |
| Fe [mg kg ⁻¹] | 521 (39 - 6165) | 496 | 492 | 558 | 541 | 513 | 599 | 518 |

Tabelle 2.13.: Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in Grassilagen (mg kg⁻¹ in der Trockenmasse) in Abhängigkeit des Schnittes (LUFA, 2009a). Daten der Ernte 2009.

| | 2009 | | | | Zielwert |
|---------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------|
| | 1. Schnitt | 2. Schnitt | 3. Schnitt | Gesamt | (1. Schnitt) |
| TR [%] | 38,1 (17 - 83,6) | 43,5 (20,4 - 83,4) | 42,9 (19 - 75,9) | 40,4 (16,8 - 83,6) | 30 - 40 |
| Cu [mg kg ⁻¹] | 9,9 (3,2 - 73) | 10,1 (4,6 - 61,6) | 11,2 (5 - 32,2) | 10,1 (3,2 - 73) | 6 - 10 |
| Zn [mg kg ⁻¹] | 43 (17 - 690) | 43 (19 - 201) | 48 (22 - 158) | 44 (16 - 699) | 40 - 100 |
| Mn [mg kg ⁻¹] | 136 (14 - 466) | 155 (23 - 711) | 165 (29 - 96) | 144 (14 - 711) | > 50 |
| Fe [mg kg ⁻¹] | 523 (39 - 6165) | 486 (52 - 5033) | 560 (84 - 2956) | 521 (39 - 6165) | > 50 |

Die Mittelwerte der Spurenelementkonzentration bei Mais- und Grassilage über die Jahre und ebenso die Mittelwerte der unterschiedlichen Schnitte bei Grassilage schwan-

Tabelle 2.14.: Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Gehalte an Fe, Mn, Zn und Cu in Wirtschaftsdüngern (mg kg^{-1} in der Trockenmasse). ¹ nach Humann-Ziehank und Kratz (2006), ² nach Kerschberger et al. (2001).

| | mg kg^{-1} in der Trockenmasse | | | |
|----------------------------|---|---------------------|--------------------|-------------------|
| | Fe | Mn | Zn | Cu |
| Rindermist ¹ | 1467 (94 - 15487) | 235 (47 - 1481) | 89 (25 - 284) | 15 (3,8 - 51) |
| Rindergülle ¹ | 3200 (224 - 50077) | 273 (26 - 684) | 131 (27 - 330) | 24 (5,9 - 82) |
| Schweinemist ¹ | 2148 (163 - 9546) | 240 (47 - 549) | 207 (53 - 516) | 33 (6,7 - 94) |
| Schweinegülle ² | k. A. | 313 (250 - 375) | 625 (375 - 875) | 175 (100- 250) |
| Geflügelmist ¹ | 6775 (405 - 35553) | 421 (105 - 1193) | 290 (50 - 727) | 44 (8,1 - 132) |
| Hühnergülle ² | k. A. | 396 (375 - 417) | 302 (188 - 417) | 33 (25 - 42) |
| Pferdemist ¹ | 1837 (746 - 5318) | 177 (73 - 287) | 63 (29 - 107) | 12 (4,1 - 21) |
| Schafsmist ¹ | 1470 (205 - 4554) | 260 (49 - 486) | 149 (38 - 573) | 15 (10 - 23) |
| Ziegenmist ¹ | 669 (247 - 1080) | 317 (134 - 654) | 124 (75 - 178) | 13 (6,4 - 17) |

ken nur wenig. Große Schwankungen bestehen dagegen bei den Einzelproben, dies lässt auf einen großen Einfluss von Standortfaktoren schließen.

Grundsätzlich liegen die Mittelwerte der Gehalte an Spurenelementen in Grassilage höher als in Maissilage. Im Bezug auf Kupfer (Cu) liegt der Mittelwert der untersuchten Grassilagen um etwa 30 %, bei Zink (Zn) um etwa 50 % höher als in den Maissilagen. Die Mittelwerte der Gehalte an Eisen liegen in den Grassilagen etwa viermal so hoch wie in den Maissilagen, die Mittelwerte der Mangan-Gehalte (Mn) sind etwa fünfmal höher. Beim Vergleich der Schwankungsbreiten fallen die deutlich höheren Maximalwerte der Grassilagen auf, die Minimalwerte dagegen sind bei Mais- und Grassilage vergleichbar.

Neben ackerbaulichen Erzeugnissen werden in landwirtschaftlichen Biogasanlagen häufig Wirtschaftsdünger eingesetzt. Durch die intensive Tierfütterung sind Nutztiere in der Regel gut mit Spurenelementen versorgt. Die Tierernährung ist verantwortlich

Tabelle 2.15.: Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Gehalte an Co, Mo und Se in Wirtschaftsdüngern (mg kg^{-1} in der Trockenmasse). ¹ nach Humann-Ziehank und Kratz (2006), ² nach Kerschberger et al. (2001).

| | mg kg^{-1} in der Trockenmasse | | |
|----------------------------|---|-------------------------------|----------------------|
| | Co | Mo | Se |
| Rindermist ¹ | 0,74 (0,11 - 7,2) | 2,1 (0,32 - 13) | 0,61 (0,23 - 1,9) |
| Rindergülle ¹ | 1,8 (0,32 - 29) | 4 (0,8 - 11) | 0,92 (0,55 - 1,5) |
| Schweinemist ¹ | 1,42 (0,14 - 5,9) | 2,3 (0,63 - 6) | 0,75 (0,04 - 1,7) |
| Schweinegülle ² | k. A. | ³ (2,5 - 3,25) | k. A. |
| Geflügelmist ¹ | 3,1 (0,31 - 10) | 2,5 (1 - 7,4) | 0,96 (0,38 - 2,2) |
| Hühnergülle ² | k. A. | ¹ (0,75 - 1,25) | k. A. |
| Pferdemist ¹ | 0,78 (0,27 - 1,7) | 1,6 (1,1 - 2,1) | 0,6 (0,42 - 0,8) |
| Schafsmist ¹ | 0,74 (0,27 - 1,7) | 2,3 (0,66 - 4,4) | 0,67 (0,3 - 1,4) |
| Ziegenmist ¹ | 0,61 (0,47 - 0,85) | 2,9 (0,95 - 8) | 0,73 (0,41 - 1,3) |

für den Gehalt an Makro- und Mikronährstoffen im Kot der Tiere. In den Tabellen 2.14 und 2.15 sind Mittelwerte und Schwankungsbreiten der Spurenelementgehalte in verschiedenen Wirtschaftsdüngern aufgeführt.

Die Mittelwerte der Gehalte an Spurenelementen in Wirtschaftsdüngern liegen zum Teil erheblich über denen in Mais- und Grassilage. Auffällig ist auch hier die große Spannbreite. Die Gehalte an Eisen in Rindergülle liegen in der Untersuchung von Humann-Ziehank und Kratz (2006) z. B. zwischen 224 und 50.077 mg kg^{-1} in der Trockenmasse.

Durch die Vergärung von Wirtschaftsdüngern kann offensichtlich der Gehalt an Spurenelementen im Fermenter im Vergleich zur Monovergärung von NawaRo erhöht werden. Nach Preissler et al. (2007) treten Prozessstörungen durch Spurenelementmangel bei Biogasanlagen ohne Gülleeinsatz häufiger und zum Teil in stärkerem Ausmaß auf,

als bei Kofermentationsanlagen. Alle im Biogasmessprogramm 2 untersuchten Trockenfermentationsanlagen ohne Einsatz von Wirtschaftsdünger setzten dem Fermenter Spurenelemente zu (vTI, 2010). Bei zahlreichen Kofermentationsanlagen treten nach Preissler et al. (2007) jedoch dennoch Spurenelementmängel auf.

3. Material und Methoden

3.1. Untersuchungsprogramm

Um die Leistungsfähigkeit der kontinuierlichen Trockenfermentation zu untersuchen, diese mit der Nassfermentation zu vergleichen und Möglichkeiten zur Optimierung aufzuzeigen, erfolgten systematische Versuche mit unterschiedlichen Substraten und Substratmischungen. Die Vergärungsversuche zur Trockenfermentation fanden stets sowohl unter thermophilen, als auch unter mesophilen Bedingungen statt. Ziel war jeweils die Bestimmung der Variante mit dem höchsten Methanertrag und dem stabilsten Prozessverlauf.

Um diese Fragestellungen beantworten zu können, wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

- Batchversuche zur Trockenfermentation:
Die Batchversuche dienten dazu, Aussagen über die Abbaugeschwindigkeit und den spezifischen Biogas- und Methanertrag beim anaeroben Abbau von stapelbaren Substraten unter thermophilen und mesophilen Bedingungen, zu treffen.
- Kontinuierliche Versuche zur Trockenfermentation:

Mit Hilfe der kontinuierlichen Versuche konnte die Trockenfermentation im praxirelevanten Dauerbetrieb untersucht werden. Ziel war die Bestimmung der Biogas- und Methanerträge unterschiedlicher Substrate, Substratmischungen und Raumbelastungen bei thermophilen und mesophilen Betrieb. Die Auswirkungen unterschiedlicher Raumbelastungen, Substratmischungen, Nährstoffzusätze und Substratwechsel auf die Prozessstabilität wurden messtechnisch erfasst.

Seit wenigen Jahren existieren erste Praxisanlagen der NawaRo-Trockenfermentation. Um deren Leistungsfähigkeit zu bestimmen und diese mit den durchgeführten Laborversuchen sowie mit Literaturdaten der Nassfermentation zu vergleichen, erfolgte eine Untersuchung der Abbauleistung anhand der Gärreste.

Die Biogasversuche fanden im Labor für Siedlungswasserwirtschaft und anaerobe Verfahrenstechnik der Fachhochschule Gießen-Friedberg statt.

3.2. Mess- und Analysemethoden

In der Tabelle 3.1 sind die bei der Untersuchung der Substrate, Gärreste und Fermenter-inhalte eingesetzten Analysen aufgeführt. Tabelle 3.2 listet die für die Untersuchung des Biogases angewendeten Methoden auf.

Tabelle 3.1.: Verwendete Analysemethoden für Substrate, Gärreste und Fermenter-inhalte.

| Parameter | Untersuchungsmethode |
|--|--|
| pH-Wert | DIN 38404 C5 |
| Trockenrückstand (TR) | DIN 38409 H 1-1 |
| Org. Trockenrückstand (oTR) | DIN 38409 H 1-3 |
| Org. Säuren (C ₂ - C ₆) | DIN 38414 S 19 + Gaschromatographie (GC) und Flammenionisationsdetektor (FID) |
| NH ₄ -N | DIN 38406 E 5 |
| FOS / TAC | Titration mit H ₂ SO ₄ bis pH 5 (TAC) Titration mit H ₂ SO ₄ von pH 5 bis pH 4,4 (FOS) TIM 840 (Fa. Hach Lange GmbH) |

Tabelle 3.2.: Verwendete Analysemethoden für Biogas.

| Parameter | Untersuchungsmethode |
|-----------------|---|
| Zusammensetzung | Mehrkanal-Gasanalysator (Model Biogas 401, Fa. ADOS GmbH) (CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ und H ₂ S) |
| Volumen | Trommelgaszähler, Model TG05-PVC-PVC (Fa. Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG) |
| Temperatur | Thermometer (Fa. Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG) |
| Druck | Daten der Gießener Wetterstation (Kratz, 2010) |

3.3. Batchversuche

3.3.1. Durchführung

Die Batchansätze dienten der Bestimmung des Biogasertrags unterschiedlicher stapelbarer landwirtschaftlicher Substrate bei mesophiler und thermophiler Trockenvergärung. Um für die Trockenvergärung möglichst realistische Erträge zu bestimmen, wurden Batchansätze mit einem hohen Feststoff- und Organikanteil angesetzt. Um die Ergebnisse abzusichern, erfolgte ein Zweifachansatz. Die Biogasproduktion des Inokulums wurde durch zusätzliche Nullansätze bestimmt. Die Batchversuche wurden in 6

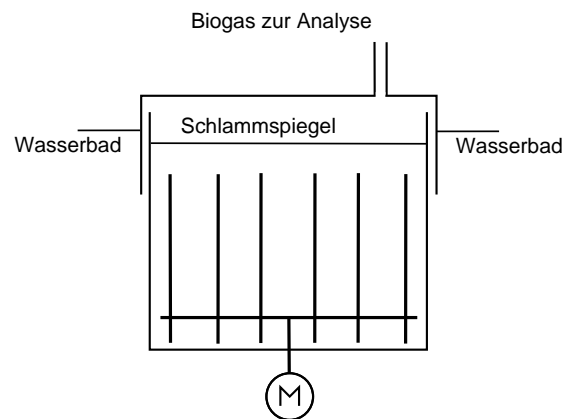


Abbildung 3.1.: Skizze der verwendeten Fermenter, Nutzvolumen 7 l.

volldurchmischten Rührkesselfermentern (Abbildung 3.1) mit einem Nutzvolumen von jeweils 7 l durchgeführt. Die Gaserfassung erfolgte in Gassäcken (Fa. Tesseraux Spezialverpackungen GmbH). Die Probenahme fand in Abhängigkeit von der Gasproduktion statt. Der Analyseumfang bei der Durchführung der Batchversuche ist in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3.: Analyseumfang bei der Durchführung der Batchversuche.

| Probe | Probenahme | Analyseumfang |
|----------|---------------------------|---|
| Substrat | vor Versuch | TR, oTR |
| Inokulum | vor Versuch | TR, oTR, Gasproduktion und -zusammensetzung |
| Biogas | 6 - 10 mal pro Versuch | Volumen und Zusammensetzung (CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ und H ₂ S) |

Tabelle 3.4.: Charakterisierung der durch Batchversuche untersuchten Substrate. Trockenrückstand (TR) in % der Frischmasse, Glühverlust (GV) in % des Trockenrückstandes und organischer Trockenrückstand (oTR) in % der Frischmasse.

| Substrat | Aufbereitung | TR [%] | GV [%] | oTR [%] |
|--------------------------------|---------------|--------|--------|---------|
| Futtererbse | Schere (3 cm) | 15,75 | 87,59 | 13,8 |
| Grassilage | Schere (3 cm) | 31,99 | 88,44 | 28,29 |
| Heu | Schere (3 cm) | 88,73 | 92,23 | 81,83 |
| Landschafts- pflagematerial | Schere (3 cm) | 37,46 | 82,7 | 31,01 |
| Maissilage | keine | 34,75 | 92,75 | 32,23 |
| Miscanthus | Schere (3 cm) | 30,81 | 93,88 | 28,92 |
| Rübenblatt | Schere (3 cm) | 13,35 | 83,72 | 11,18 |
| Sorghum | Schere (3 cm) | 27,27 | 95,05 | 25,92 |
| Stroh | Schere (3 cm) | 91,12 | 90,46 | 82,43 |
| Weidelgras | Schere (3 cm) | 13,56 | 86,28 | 11,7 |
| Winterraps | Schere (3 cm) | 10,03 | 85,66 | 8,59 |

Es wurde eine Vielzahl von stapelbaren Substraten auf ihre anaerobe Abbaubarkeit unter mesophilen und thermophilen Bedingungen hin untersucht. Die verwendeten Substrate sind in Tabelle 3.4 aufgeführt und charakterisiert. Um mechanische Störungen bei der Vergärung im Labormaßstab zu vermeiden, wurden langhalmige Substrate auf eine Halmlänge von etwa 3 cm zerkleinert.

Die verwendeten Substrate wurden klassifiziert und die Gehalte an Rohnährstoffen und deren Verdaulichkeit für Wiederkäuer nach Literaturwerten bestimmt (DLG, 1997; LVLf, 2004; Resch et al., 2006; Jelkmann, 2010). Die Verdaulichkeit durch Wiederkäuer

lässt Rückschlüsse auf die anaerobe Abbaubarkeit zu. Die Klassifikation der verwendeten Substrate ist in Tabelle 3.5 dargestellt. Die Gehalte an Roh Nährstoffen in den verwendeten Substraten und deren Verdaulichkeiten sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Substrate wie Miscanthus und Landschaftspflegematerial werden üblicherweise nicht für die Tierernährung eingesetzt. Die Datenlage ist daher für diese Substrate dünn.

Tabelle 3.5.: Klassifikation der in den Batchversuchen verwendeten Substrate. ¹ DLG (1997), ² LVLf (2004), ³ Resch et al. (2006), ⁴ Jelkmann (2010).

| Substrat | Klassifikation |
|--------------------------------|--|
| Futtererbse | <i>Pisum sativum</i> , vor der Blüte. ¹ |
| Grassilage | Grünland, 2 - 3 Nutzungen, grasreich (obergrasbetont) 1. Aufwuchs, volles Ähren-/Rispschieben. ¹ |
| Heu | Grünland, 2 - 3 Nutzungen, grasreich (obergrasbetont) 1. Aufwuchs, volles Ähren-/Rispschieben. ¹ |
| Landschafts- pflegematerial | Grünland, 1 - 2 Nutzungen, mit höheren Anteilen an Binsen und Seggen, 1. Aufwuchs, Nutzungszeitraum August / September. ¹ Naturschutzgrünlandaufwuchs, späte Ernte. ² Naturschutzfläche, Ende Blüte. ³ |
| Maissilage | <i>Zea Mays</i> , Ende der Teigreife, Kolbenanteil mittel. ¹ |
| Miscanthus | <i>Miscanthus x giganteus</i> , Ernte August. ⁴ |
| Rübenblatt | <i>Beta vulgaris var. altissima</i> , Zuckerrübenblätter, sauber. ¹ |
| Sorghum | <i>Sorghum bicolor var. sudanense</i> , volles Rispschieben. ¹ |
| Stroh | Weizenstroh, <i>Triticum aestivum</i> . ¹ |
| Weidelgras | Welsches Weidelgras, <i>Lolium multiflorum</i> , 1. Aufwuchs, im Schossen. ¹ |
| Winterraps | Futterraps, <i>Brassica napus</i> , vor der Blüte. ¹ |

Aus Versuchen der Uni Rostock (Sprenger et al., 2006) ist bekannt, dass bei der Trockenvergärung ein Verhältnis (p_1) von 1 zwischen dem im Impfmateri al enthaltenen oTR und dem durch das Frischsubstrat zugeführten oTR nicht unterschritten werden sollte (Formel 3-1). Die VDI-Richtlinie 4630 nennt für Batchversuche ein Verhältnis von 2 (VDI, 2006). Bei höheren Prozessbelastungen kommt es zu Versäuerungen und damit zur Hemmung des Prozesses.

Tabelle 3.6.: Futtermittelwerte der in den Batchversuchen verwendeten Substrate nach Literaturwerten: ¹ DLG (1997), ² LVLf (2004), ³ Resch et al. (2006), ⁴ Jelkmann (2010). TR - Trockenrückstand, XA - Rohasche, OM - Organische Masse, XP - Rohprotein, XL - Rohfett, XF - Rohfaser, Nfe - Stickstofffreie Extraktstoffe, XS - Stärke, XZ - Zucker, DOM - Verdauliche Organische Masse, DXP - Verdauliches Rohprotein, DXL - Verdauliches Rohfett, DXF - Verdauliche Rohfaser, DXX - Verdauliche Stickstofffreie Extraktstoffe.

| Substrat | TR [%] | Gehalt in g je kg Trockenmasse | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|--------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| | | XA | OM | XP | XL | XF | Nfe | XS | XZ |
| Futtererbse ¹ | 13 | 100 | 900 | 183 | 29 | 203 | 485 | 0 | - |
| Grassilage ¹ | 35 | 107 | 893 | 148 | 40 | 264 | 441 | 0 | - |
| Heu ¹ | 86 | 78 | 922 | 106 | 24 | 294 | 498 | 0 | 81 |
| Landschafts- pflegematerial | 1 | 41 | 55 | 945 | 79 | 16 | 315 | 535 | - |
| | 2 | - | - | - | 99 | 16 | 310 | - | - |
| | 3 | 35,8 | 80 | 920 | 94 | 16 | 318 | 488 | - |
| Maissilage ¹ | 35 | 46 | 954 | 81 | 29 | 198 | 646 | 277 | 88 |
| Miscanthus ⁴ | 29 | 56 | 976 | 58 | - | 473 | - | - | - |
| Rübenblatt ¹ | 16 | 166 | 834 | 159 | 21 | 108 | 546 | 0 | 220 |
| Sorghum ¹ | 22 | 69 | 931 | 98 | 32 | 309 | 492 | 0 | - |
| Stroh ¹ | 86 | 78 | 922 | 37 | 13 | 429 | 443 | 0 | - |
| Weidelgras ¹ | 16 | 104 | 896 | 211 | 36 | 174 | 475 | 0 | 158 |
| Winterraps ¹ | 11 | 147 | 853 | 194 | 37 | 133 | 489 | 0 | 111 |

| Substrat | | Verdaulichkeit [%] | | | | |
|--------------------------------|---|--------------------|-----|-----|-----|-----|
| | | DOM | DXP | DXL | DXF | DXX |
| Futtererbse ¹ | | 75 | 78 | 55 | 52 | 85 |
| Grassilage ¹ | | 71 | 67 | 64 | 74 | 72 |
| Heu ¹ | | 65 | 59 | 47 | 65 | 68 |
| Landschafts- pflegematerial | 2 | 56 | - | - | - | - |
| | 3 | 48 | - | - | - | - |
| Maissilage ¹ | | 73 | 54 | 80 | 62 | 78 |
| Miscanthus ⁴ | | - | - | - | - | - |
| Rübenblatt ¹ | | 82 | 74 | 44 | 73 | 87 |
| Sorghum ¹ | | 90 | 53 | 66 | 61 | 61 |
| Stroh ¹ | | 47 | 27 | 43 | 56 | 42 |
| Weidelgras ¹ | | 85 | 79 | 50 | 90 | 88 |
| Winterraps ¹ | | 88 | 76 | 39 | 85 | 93 |

Bei den durchgeführten Batchansätzen wurde ein p_1 von $4/3$ verwendet, um die Gefahr von Prozesshemmungen zu minimieren, aber die für die Trockenfermentation charakteristischen hohen Feststoff- und Organikgehalte zu gewährleisten.

Formel 3-1: Verhältnis von Impfsubstrat zu Substrat beim Batchansatz

$$p_1 = \frac{m_I \cdot c_I}{m_S \cdot c_S}$$

| | |
|---------|--|
| p_1 : | Verhältnis von Impfmateriäl zu Substrat bezogen auf den oTR [] |
| m_I : | Frischmasse des Impfmateriäls [kg] |
| m_S : | Frischmasse des Substrates [kg] |
| c_I : | oTR-Gehalt des Impfmateriäls [%] |
| c_S : | oTR-Gehalt des Substrates [%] |

Die Batchansätze wurden mit adaptierten thermophilen bzw. mesophilen Biozönosen angesetzt. Das Startinokulum bestand aus zerkleinertem Rinderfestmist und ausgefaultem Klärschlamm der Gießener Kläranlage. Die mesophile bzw. thermophile Adaption fand über einen Zeitraum von 2 Monaten statt. Für die weiteren Versuche fand das ausgehungerte Substrat der vorrangegangenen Versuche Verwendung. Um Volumenverluste auszugleichen und Prozessstörungen durch etwaige Mängel an Nährstoffen zu verhindern, wurde dem Impfsubstrat jeweils kommunaler Faulschlamm der Gießener Kläranlage zugefügt. Die Temperatur der mesophilen Versuche lag bei 40 °C, die der thermophilen bei 55 °C.

3.3.2. Auswertung

Die Auswertung der Batchversuche erfolgte nach VDI-Richtlinie 4630 (VDI, 2006) durch Normierung der gemessenen Gasvolumina auf Standarddruck und -temperatur (273,15 K, 1013,15 hPa) (Formel 3-2).

Da die verwendete Versuchseinrichtung über einen Gasraum (Kopfraum) verfügt, mussten die Gasqualitäten korrigiert werden (Formel 3-3). Der Gasraum enthielt zu Beginn der Vergärung Umgebungsluft, die sich mit dem entstehenden Biogas mischte. Das im Gassack aufgefangene Gas stellte dementsprechend eine Mischung dar, aus dem die Anteile der Umgebungsluft herausgerechnet werden mussten.

Formel 3-2: Normierung des Gasvolumens bei Batchversuchen

$$V_0 = V \frac{(p - p_w) T_0}{p_0 T}$$

| | |
|---------|---|
| V_0 : | Volumen des trockenen Gases im Normzustand [l_N] |
| p : | Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Messung [hPa] |
| p_w : | Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von T [hPa] |
| T_0 : | Normtemperatur [273,15 K] |
| p_0 : | Normdruck [1013,25 hPa] |
| T : | Temperatur des Biogases zum Zeitpunkt der Messung [K] |

Formel 3-3: Korrektur der Gasqualität bei Batchversuchen (exemplarisch für CH_4)

$$C_{CH_4} = C_{CH_4}^{gem} \frac{100}{C_{CH_4}^{gem} + C_{CO_2}^{gem} + C_{H_2}^{gem} + C_{H_2S}^{gem}}$$

| | |
|--------------------|---|
| C_{CH_4} : | Korrigierte CH_4 -Konzentration [Vol.-%] im trockenen Gas |
| $C_{CH_4}^{gem}$: | Gemessene CH_4 -Konzentration [Vol.-%] im trockenen Gas |
| $C_{CO_2}^{gem}$: | Gemessene CO_2 -Konzentration [Vol.-%] im trockenen Gas |
| $C_{H_2}^{gem}$: | Gemessene H_2 -Konzentration [Vol.-%] im trockenen Gas |
| $C_{H_2S}^{gem}$: | Gemessene H_2S -Konzentration [Vol.-%] im trockenen Gas |

Die Ergebnisse der Biogas- und CH_4 -Erträge zu den Zeitpunkten der Gasmessung wurden mit den Ergebnissen der jeweiligen Nullansätze korrigiert und auf den organischen Trockenrückstand der angesetzten Substratmenge bezogen. So entstanden Daten für die einzelnen Zeitpunkte, die zu einer Summenkurve aufsummiert werden konnten. Die Korrektur des Biogasvolumens des Versuchsfermenters durch das Biogasvolumen des Kontrollversuchs ist in Formel 3-4 dargestellt, die Korrektur der CH_4 -Volumina erfolgte analog. Aus den normierten, korrigierten und auf den oTR bezogenen Biogas- und CH_4 -Erträgen ($l \text{ kg}^{-1}$) der Zweifachansätze wurden Mittelwerte gebildet. Diese Mittelwerte dienten als Grundlage für die weitere Auswertung mittels Kurvenanpassung und

für die Erstellung der Biogas- und CH₄-Summenkurven. Eine weitere statistische Auswertung ist aufgrund der Datenlage nicht möglich.

Formel 3-4: Korrektur der Gasvolumina bei Batchversuchen

$$V_S = \frac{V_F - \frac{V_K m_I}{m_K}}{m_S c_S}$$

| | |
|---------|---|
| V_S : | Spezifisches Biogasvolumen des Substrates bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| V_F : | Normiertes Biogasvolumen des Fermenters [l_N] |
| V_K : | Normiertes Biogasvolumen des Kontrollfermenters (Nullansatz) [l_N] |
| m_I : | Masse Impfsubstrat im Fermenter [kg] |
| m_K : | Masse Impfsubstrat im Kontrollfermenter [kg] |
| m_S : | Im Fermenter eingesetzte Frischmasse des Substrates [kg] |
| c_S : | oTR-Gehalt des Substrates [%] |

Bei einem Batchansatz wird der Großteil des Gasvolumens in der Regel in den ersten Tagen gebildet, danach lässt die tägliche Gasbildung substratabhängig mehr oder weniger schnell nach. Das wesentliche Gasvolumen ist in der Regel nach drei bis vier Wochen gebildet. Ein Stillstand der Gasbildung tritt besonders bei schwerabbaubaren Substraten jedoch erst deutlich später auf. Es stellt sich daher die Frage nach dem Zeitpunkt des Versuchsabbruchs. Die VDI-Richtlinie 4630 (VDI, 2006) definiert das Versuchsende durch das Absinken der täglichen Gasbildung auf unter 1 % der bis zu diesem Zeitpunkt gebildeten Gassumme. Neben den Gaserträgen nach VDI-Richtlinie 4630 wurden die Maximalerträge durch Kurvenanpassung und Extrapolation bestimmt. Die durch Kurvenanpassung erstellten Biogassummenkurven wurden für die nachträgliche Bestimmung des Abbruchzeitpunktes nach VDI-Richtlinie 4630 und die bis zu diesem Zeitpunkt gebildete Biogasmenge verwendet.

Für die Extrapolation der maximalen Biogas- und CH₄-Erträge ($y_{BG,max}$, $y_{CH4,max}$) der Batchversuche wurden jeweils drei Kurvenanpassungen an die Datensätze der Batchversuche durchgeführt. Neben der Exponentialfunktion erster Ordnung (Formel 3-5) wurde die Chapman-Funktion (Formel 3-6) und die Hill-Funktion (Formel 3-7) verwendet. Die beiden letzteren Kurvenanpassungen liefern in der Regel höhere Bestimmtheitsmaße (R^2) als die Kurvenanpassung durch Exponentialfunktionen erster Ordnung (Mähnert, 2007). Die Kurvenanpassungen mit dem höchsten Bestimmtheitsmaß (R^2)

wurden für die Erstellung der kontinuierlichen Summenkurven und die Bestimmung der Maximalerträge verwendet.

Formel 3-5: Exponentielle Kurvenanpassung

$$y_{BG}(t) = y_{BG,max} (1 - e^{-k t}); \quad y_{CH_4}(t) = y_{CH_4,max} (1 - e^{-k t})$$

| | |
|------------------|---|
| $y_{BG}(t)$: | Biogasertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| $y_{CH_4}(t)$: | Methanertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| $y_{BG,max}$: | Maximaler Biogas-Ertrag bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| $y_{CH_4,max}$: | Maximaler CH_4 -Ertrag bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| k : | Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [d^{-1}] |
| t : | Zeit [d] |

Formel 3-6: Chapman-Funktion

$$y_{BG}(t) = y_{BG,max} \frac{t^b}{c^b t^b}; \quad y_{CH_4}(t) = y_{CH_4,max} \frac{t^b}{c^b t^b}$$

| | |
|------------------|---|
| $y_{BG}(t)$: | Biogasertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| $y_{CH_4}(t)$: | Methanertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| $y_{BG,max}$: | Maximaler Biogas-Ertrag bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| $y_{CH_4,max}$: | Maximaler CH_4 -Ertrag bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$] |
| b, c : | Koeffizienten [] |
| t : | Zeit [d] |

Die Durchführung der Kurvenanpassungen erfolgte mit der Software Origin 8 (Fa. OriginLab Corporation). Für die Bestimmung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k eignen sich Reaktionen erster Ordnung (Rao und Singh, 2004; Linke und Mähnert, 2005). Für alle Batchversuche wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k bestimmt, um einen Vergleich der Abbaugeschwindigkeiten vornehmen zu können.

Formel 3-7: Hill-Funktion

$$y_{BG}(t) = y_{BG,max} (1 - e^{-bt})^c; \quad y_{CH_4}(t) = y_{CH_4,max} (1 - e^{-bt})^c$$

- $y_{BG}(t)$: Biogasertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$]
 $y_{CH_4}(t)$: Methanertrag zum Zeitpunkt t bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$]
 $y_{BG,max}$: Maximaler Biogas-Ertrag bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$]
 $y_{CH_4,max}$: Maximaler CH_4 -Ertrag bezogen auf den oTR [$l_N \text{ kg}^{-1}$]
 b, c : Koeffizienten []
 t : Zeit [d]

Das grundsätzliche Vorgehen bei der Auswertung der Batchversuche ist in Abbildung 3.2 exemplarisch für den Biogasertrag der thermophilen Vergärung von Maissilage dargestellt.

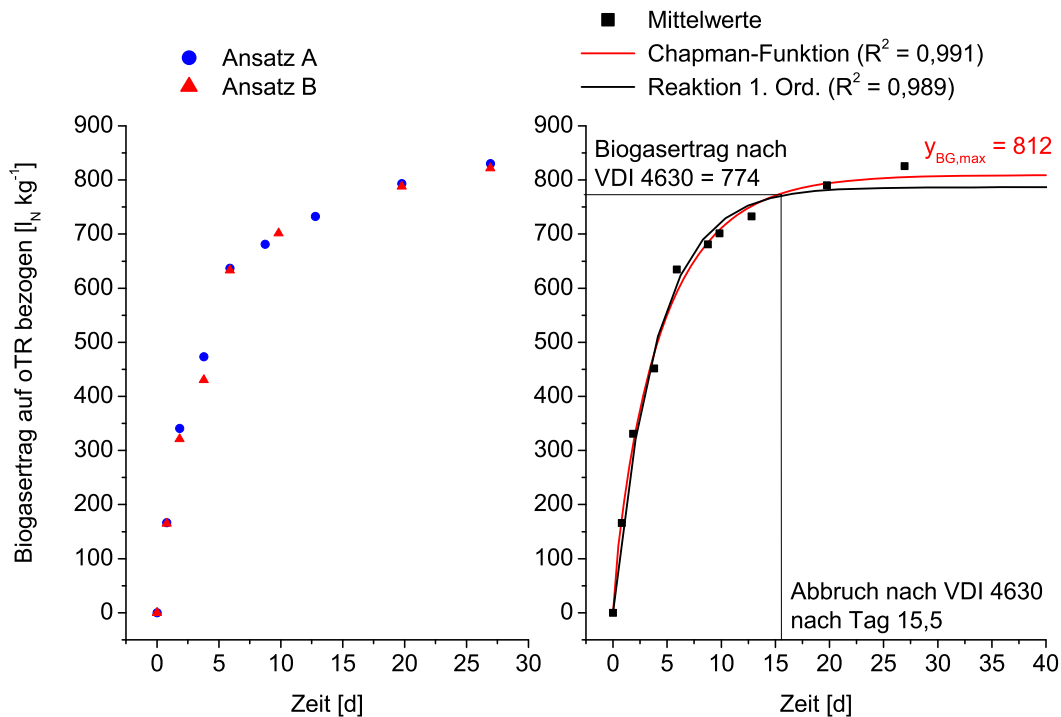


Abbildung 3.2.: Auswertung der Batchversuche, exemplarisch anhand der thermophilen Vergärung von Maissilage. Korrigierte und normierte Einzelergebnisse des Doppelversuchs, Kurvenanpassung an die Mittelwerte und Auswertung nach VDI 4630 sowie Extrapolation des Maximalertrags ($y_{BG,max}$).

3.4. Kontinuierliche Versuche

3.4.1. Durchführung

Die tatsächlichen Biogaserträge einzelner Substrate, die Abhängigkeit der Biogaserträge von der Raumbelastung (B_R), der Prozesstemperatur und eventuell auftretende Prozessstörungen sind nur durch kontinuierliche Versuche zu untersuchen. Mit kontinuierlichen Versuchen ist es möglich, die biologischen Bedingungen in Praxisanlagen nachzustellen und damit wichtige Erkenntnisse für deren Optimierung zu erlangen.

Die Versuche wurden nach der VDI-Richtlinie 4630 (VDI, 2006) als einfache kontinuierliche Gärtests durchgeführt. Zum Einsatz kamen neben den beschriebenen Rührkesselfermentern (vgl. Kapitel 3.3) zwei liegende Reaktoren mit einem Nutzvolumen von je 45 l (Abbildung 3.3). Die Versuchsdauer der einzelnen Versuche lag zwischen 489 und 773 Tagen.

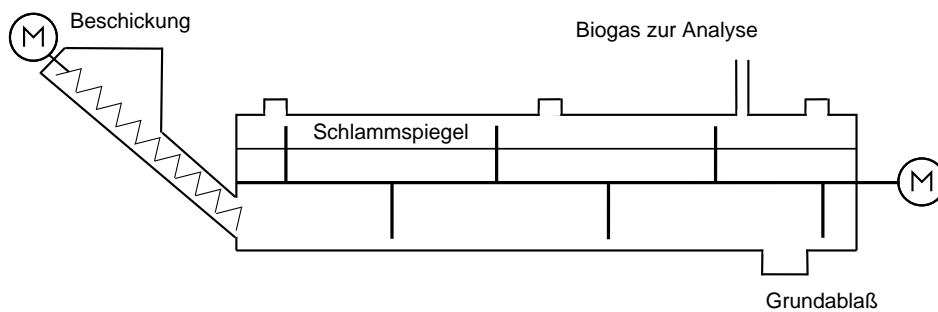


Abbildung 3.3.: Skizze der kontinuierlichen Fermenter, Nutzvolumen 45 l.

Die Beschickung der kontinuierlichen Fermenter fand einmal arbeitstäglich statt. Um trotzdem eine möglichst gleichmäßige Belastung des Prozesses zu gewährleisten, wurde die wöchentliche Ration wie folgt aufgeteilt. Montags bis donnerstags lag die Dosierung bei jeweils $5/4$ der rechnerischen Tagesration. Freitags erfolgte die Wochenenddosierung in Höhe der doppelten rechnerischen Tagesration. In Abbildung 3.4 ist die Aufteilung der wöchentlichen Fütterung dargestellt. Mit dem beschriebenen Vorgehen wurde verhindert, den biologischen Prozess durch die Zugabe einer zu großen Wochenendration zu überlasten.

Die qualitative und quantitative Gasanalyse der Versuche in den 7 l-Fermentern erfolgte analog zu den Batchversuchen, jedoch arbeitstäglich.

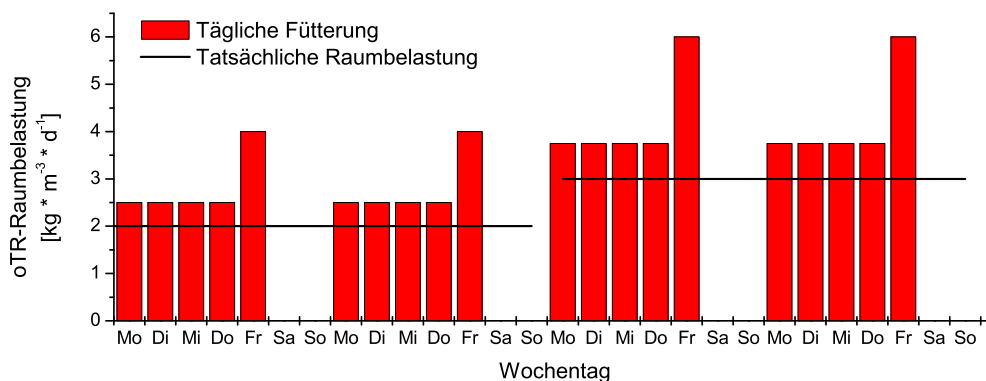


Abbildung 3.4.: Wöchentliche Aufteilung der Tagesrationen bei den kontinuierlichen Versuchen. Exemplarisch an Zeiten mit Raumbelastungen 2 und 3.

Tabelle 3.7.: Analyseumfang der kontinuierlichen Versuche im 7 l-Fermenter.

| Probe | Analyseumfang | Probenahme |
|-----------|--|--------------------------------------|
| Substrat | TR, oTR | bei neuer Charge |
| Biogas | Volumen, und Zusammensetzung (CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ und H ₂ S) | arbeitstäglich als Sammelprobe |
| Fermenter | pH, org. Säuren, FOS / TAC, NH ₄ -N, TR, oTR | wöchentlich, bei Störung häufiger |

Tabelle 3.8.: Analyseumfang der kontinuierlichen Versuche im 45 l-Fermenter.

| Probe | Analyseumfang | Probenahme |
|-----------|---|--------------------------------------|
| Substrat | TR, oTR | bei neuer Charge |
| Biogas | Volumen | arbeitstäglich |
| | Zusammensetzung (CH ₄ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ und H ₂ S) | wöchentlich als 24 h-Sammelprobe |
| Fermenter | pH, org. Säuren, FOS / TAC, NH ₄ -N, TR, oTR | wöchentlich, bei Störung häufiger |

Die 45 l-Fermenter waren direkt an einen Trommelgaszähler angeschlossen, die Zählerstände wurden arbeitstäglich protokolliert. Die qualitative Gasanalyse der kontinuierli-

chen 45 l-Versuche erfolgte wöchentlich als 24 h-Sammelprobe. Der biologische Prozess wurde in der Regel einmal wöchentlich messtechnisch untersucht. Die Probenahme und Analyse erfolgte donnerstags, um den Einfluß der Wochenendration auf den Fermenterzustand zu minimieren. Der Analysenumfang der kontinuierlichen Versuche ist für die 7 l-Fermenter in Tabelle 3.7 und für die 45 l-Fermenter in Tabelle 3.8 aufgelistet.

Die kontinuierlichen Versuche wurden mit adaptierten thermophilen bzw. mesophilen Biozönosen gestartet. Dazu wurde ein Startinokulum aus zerkleinertem Rinderfestmist und ausgefaulten Rindergülle hergestellt und über einen Zeitraum von 2 Monaten mesophil bzw. thermophil adaptiert. Die mesophilen Versuche wurden bei 40 °C betrieben, die thermophilen bei 55 °C.

Die einzelnen Versuchsreihen mit den jeweiligen Substratmischungen, Raumbelastungen und Versuchsdauern sind in den Tabellen 3.9 bis 3.12 aufgeführt.

Tabelle 3.9.: Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur thermophilen Vergärung im 45 l-Reaktor. Angaben zu Substratmischung, Raumbelastungen und Versuchsdauer.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [kg m ⁻³ d ⁻¹] | Versuchsdauer [d] |
|---|--|----------------------|
| Landschaftspflegematerial, mono | 1 | 33 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 2 | 22 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 3 | 22 |
| Heu, mono | 3 | 30 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 2 | 40 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 17 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3,5 | 17 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 64 |
| Maissilage + Grassilage, 4 : 1 | 5 | 44 |
| Maissilage, mono | 5 | 36 |
| Abbruch und Neuansatz mit adaptiertem Gärrest | | |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4,5 | 20 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 2,5 | 36 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 27 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3,5 | 22 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 40 |
| Maissilage, mono | 2 | 19 |
| Versuchsdauer | | 489 |

Die Raumbelastung der Versuche wurde, je nach Zustand der Fermenter, etwa im

Abstand von 3 Wochen schrittweise erhöht. Bei dieser Vorgehensweise wurde aus Zeitgründen in Kauf genommen, dass sich keine stationären Zustände im Reaktor einstellen konnten.

Tabelle 3.10.: Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur mesophilen Vergärung im 45 l-Reaktor. Angaben zu Substratmischung, Raumbelastungen und Versuchsdauer.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [kg m ⁻³ d ⁻¹] | Versuchsdauer [d] |
|---|--|----------------------|
| Landschaftspflegematerial, mono | 1 | 33 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 2 | 22 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 3 | 22 |
| Heu, mono | 3 | 25 |
| Heu, mono | 4 | 11 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 29 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 34 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4,5 | 12 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 5,5 | 21 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 6 | 34 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 21 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 74 |
| Abbruch und Neuansatz mit adaptiertem Gärrest | | |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 28 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 2 | 28 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 46 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 44 |
| Maissilage + Nährstoffe | 4 | 14 |
| Maissilage + Nährstoffe | 5 | 24 |
| Maissilage + Nährstoffe | 6 | 42 |
| Maissilage + Nährstoffe | 7 | 16 |
| Maissilage + Nährstoffe | 8 | 15 |
| Maissilage + Nährstoffe | 9 | 14 |
| Maissilage + Nährstoffe | 10 | 14 |
| Maissilage + Nährstoffe | 11 | 14 |
| Versuchsdauer | | 637 |

Die Versuche wurden mit diversen Substraten durchgeführt, jeweils sowohl unter thermophiler, als auch unter mesophiler Prozessführung. Der Schwerpunkt lag auf der Vergärung von Maissilage. Maissilage ist aufgrund des hohen Hektarertrages, der guten Lagerfähigkeit und der guten Selbstverträglichkeit das meist verwendete Substrat in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.

Es wurden je zwei 7l- und 45l-Fermenter eingesetzt, davon jeweils einer unter thermophilen und einer unter mesophilen Bedingungen. So war es möglich, die Unterschiede im Biogasertrag und Prozessverlauf für verschiedene Substrate in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur zu bestimmen.

Tabelle 3.11.: Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur thermophilen Vergärung im 7l-Reaktor. Angaben zu Substratmischung, Raumbelastungen und Versuchsdauer.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [kg m ⁻³ d ⁻¹] | Versuchsdauer [d] |
|---------------------------------------|--|----------------------|
| Maisilage, mono | 3,5 | 15 |
| Maisilage, mono | 5 | 12 |
| Maisilage, mono | 6 | 13 |
| Maisilage, mono | 7 | 20 |
| Maisilage, mono | 8 | 11 |
| Maisilage, mono | 9 | 26 |
| Maisilage, mono | 7 | 66 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 1,13 | 40 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 35 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 3,38 | 22 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 3,38 | 10 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 42 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 42 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 4,5 | 14 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,63 | 84 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,49 | 57 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 11 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 26 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,88 | 29 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 8,44 | 47 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9 | 21 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9,56 | 59 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 11,25 | 25 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 12,38 | 18 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 13,50 | 14 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 14,63 | 14 |
| Versuchsdauer | | 773 |

Alle Versuche begannen mit der ausschließlichen Vergärung von NawaRo. Die 7l-Fermenter wurden hauptsächlich mit Maissilage betrieben. In den 45l-Fermentern erfolgte der Versuch auch gröbere und struktureichere Substrate zu vergären. In Abhängig-

keit vom Zustand des Fermenters wurde die Raumbelastung schrittweise erhöht. In den beiden 7l-Fermentern wurde zusätzlich die Auswirkung eines abrupten Substratwechsels auf den Prozessverlauf getestet.

Tabelle 3.12.: Übersicht über die kontinuierlichen Versuche zur mesophilen Vergärung im 7l-Reaktor. Angaben zu Substratmischung, Raumbelastungen und Versuchsdauer.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [kg m ⁻³ d ⁻¹] | Versuchsdauer [d] |
|---------------------------------------|--|----------------------|
| Maisilage, mono | 3,5 | 15 |
| Maisilage, mono | 5 | 34 |
| Maisilage, mono | 2 | 20 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 23 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 3,38 | 20 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 4,5 | 16 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,63 | 57 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 30 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,88 | 23 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 20 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 41 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 55 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 119 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,88 | 11 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 8,44 | 24 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9 | 18 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9,56 | 6 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 10 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,06 | 40 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,19 | 17 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 22 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 8,44 | 36 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9,56 | 28 |
| Versuchsdauer | | 685 |

In den 45 l-Fermentern wurde versucht durch eine Mischung von Mais- und Grassilage eine ausreichende Spurenelementversorgung zu gewährleisten. Grassilage enthält im Vergleich zur Maissilage deutlich höhere Gehalte an Makro- und Mikronährstoffen (vgl. Kapitel 2.4). Zusätzlich wurde die gezielte Zugabe einer Nährstofflösung untersucht. Die Nährstoffdosierung enthielt Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kupfer, Molybdän, Kobalt und Selen.

In den 7l-Fermentern wurde der Einfluss von geringen Mengen Rinderfestmistes auf

die Stabilität des biologischen Abbaus untersucht. Das Mischungsverhältnis von Mais-silage zu Rinderfestmist, bezogen auf den oTR, betrug dabei 8 : 1. Durch die Nutztierfütterung weisen Rinderfestmist und andere tierische Exkrementen erhöhte Gehalte an Makro- und Mikronährstoffen auf (vgl. Kapitel 2.4).

3.4.2. Auswertung

Durch die beschriebene Art der Fütterung sind die erzielten Ergebnisse nicht direkt auf Praxisanlagen zu übertragen. In Praxisanlagen wird die Fütterung, je nach technischer Ausstattung, in möglichst kleine Teilrationen aufgeteilt und so eine gleichmäßige Belastung erreicht. Die fünf Fütterungen pro Woche bei den Laborfermentern stehen einer quasi kontinuierlichen Beschickung bei modernen Praxisanlagen gegenüber. Die Prozessbelastung bei den durchgeführten Versuchen ist daher um ein vielfaches höher als in der Praxis. Die Raumbelastung und die Biogasproduktion kann bei optimierten Fütterungsintervallen sicher weiter erhöht werden.

Die Normierung der Gasvolumina und die Korrektur der Gaszusammensetzung bei den kontinuierlichen Versuchen erfolgte analog zu der Auswertung der Batchversuche nach VDI-Richtlinie 4630 (vgl. Kapitel 3.3.2).

Bei der Auswertung der kontinuierlichen Versuche musste in Betracht gezogen werden, dass aus Zeitgründen nicht versucht wurde, stationäre Zustände zu erreichen. Von einem stationären Zustand ist in der Regel erst nach drei bis fünf hydraulischen Verweilzeiten (HRT) auszugehen (VDI, 2006). Die Bilanzierung kann daher nicht über die Festphase, sondern nur über die Gasproduktion erfolgen.

Um verlässliche Daten für die einzelnen Substratmischungen und Raumbelastungen zu erzielen, wurde die Fütterung erst erhöht bzw. verändert, nachdem die Biogasproduktion über einen Zeitraum von mindestens einer Woche stabile Werte aufwies. Die gemittelte Biogas- und CH₄-Produktion der stabilen Zeiträume mit gleicher Raumbelastung und Substratmischung war Grundlage für die vergleichende Auswertung.

3.5. Prozessanalytik

3.5.1. FOS / TAC

Die Überwachung des anaeroben Abbaus mittels geeigneter Prozessanalytik ist entscheidend für den stabilen Betrieb und damit für die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage (Weiland, 2008). In der Praxis wird die Prozessanalytik unterschiedlich gehandhabt. Zum einen erfolgt die Betreuung über geeignete Labore meist durch die

regelmäßige Bestimmung der Gehalte an organischen Säuren. Dabei werden in der Regel die Gehalte der Einzelsäuren sowie deren Summe als Essigsäure-Äquivalent (HAc-Äquivalent) bestimmt. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass der Betreiber direkt vor Ort durch die Bestimmung des pH-Wertes und / oder des FOS / TAC den Prozess beobachtet. Die Korrelation der verschiedenen Analysen und ihre Eignung für die frühzeitige Erkennung von Prozessstörungen wurde untersucht.

Der FOS / TAC wird häufig verwendet, um durch einfache Analytik direkt auf der Biogasanlage den Zustand des biologischen Prozesses abzuschätzen (vgl. Kapitel 2.3). Die Bestimmung besteht aus einer Zweipunkttitration. Um vergleichbare und reproduzierbare Werte zu generieren, ist ein möglichst standardisiertes Vorgehen bei der Titration erforderlich.

Der Fermenterinhalt ist ein mehrfach gepuffertes System und die Titration mit Säure bewirkt eine Verschiebung der Reaktionsgleichgewichte. Ein stabiler pH-Wert stellt sich daher erst ein, nachdem die Pufferreaktionen wieder im Gleichgewicht sind.

Die Titration auf einen vorgegebenen pH-Wert kann, abhängig von der Zusammensetzung des Fermenterinhalt, lange dauern. Um den zeitlichen Aufwand für die Analyse zu begrenzen, wird in der Praxis eine Zeitspanne gewählt, über die der pH-Wert konstant bleiben muss. Mit automatischen Titratoren lassen sich problemlos Ergebnisse mit definierter Dauer der pH-Konstanz erzeugen. Bei manueller Titration ist neben der Dauer der pH-Konstanz, auf eine gleichmäßige Zudosierung der Säure zu achten.

Um den Einfluss der Dauer der pH-Konstanz auf das Titrationsergebnis zu untersuchen, wurde exemplarisch der FOS / TAC einzelner Fermenterproben mit einem automatischen Titrator mehrfach bestimmt. Für die Dauer der pH-Konstanz wurden 5, 10, 15, 30 und 60 Sekunden gewählt. Für diese Untersuchung wurde eine Probe der thermophilen Vergärung von Maissilage, eine Probe einer landwirtschaftlichen NawaRo-Anlage und eine Probe des Nachgärers einer Rindergülle basierten Biogasanlage verwendet. Die geeignetste Variante in Hinblick auf Zeitaufwand und Genauigkeit wurde für die weiteren Untersuchungen verwendet.

3.5.2. Vergleich unterschiedlicher Analysen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die vier durchgeführten kontinuierlichen Langzeitversuche intensiv analytisch begleitet. Die für die Prozessüberwachung der kontinuierlichen Fermenter eingesetzten Analysen und die Probenahmeintervalle sind in Tabelle 3.13 aufgeführt. Die Analysen wurden in der Regel wöchentlich durchgeführt. Die Probenahme und Analyse erfolgte donnerstags, um den Einfluß der Wochenendration auf den Fermenterzustand zu minimieren.

Tabelle 3.13.: Analyseumfang zur Prozessüberwachung der kontinuierlichen Versuche.

| Analyse | Intervall |
|--------------------------|--|
| org. Säuren | wöchentlich, bei Störung häufiger |
| FOS / TAC | wöchentlich, bei Störung häufiger |
| pH | wöchentlich, bei Störung häufiger |
| H ₂ im Biogas | täglich bei den 7 l-Fermentern |
| | wöchentlich bei den 45 l-Fermentern |
| NH ₄ -N | wöchentlich, bei Störung häufiger |
| Biogasproduktion | nicht aussagekräftig aufgrund lediglich arbeitstäglicher Beschickung |

Für die einzelnen Versuche und Analysen stehen unterschiedlich große Datenmengen zur Verfügung. Das HAC-Äquivalent, der pH-Wert sowie die H₂-Konzentration im Biogas wurden über den gesamten Versuchszeitraum bestimmt. Für den FOS / TAC steht ein Vergleichszeitraum von bis zu 450 Tagen zur Verfügung.

Der Gehalt an organischen Säuren als HAC-Äquivalent diene als Referenz für die Bewertung der übrigen Analysen, da er direkte Aussagen über den Gehalt an Stoffwechselprodukten ermöglicht. Die Korrelation der übrigen Analysen zum HAC-Äquivalent wurde bestimmt.

Anhand von Zeiträumen eines steigenden HAC-Äquivalentes konnte die Eignung der verschiedenen Analysen zur Früherkennung von Prozessstörungen untersucht werden. Entscheidend ist eine rechtzeitige und eindeutige Veränderung der Überwachungsparameter, um Prozessstörungen sicher zu erkennen und Maßnahmen zu ergreifen.

3.6. Abbauleistungen von Praxisanlagen

3.6.1. Durchführung

Allen NawaRo-Biogasanlagen ist das Ziel der Energiebereitstellung gemein. Diese wird durch einen möglichst weitgehenden anaeroben Abbau der Inputsubstrate erreicht. Besonders bei hochwertigen und kostenintensiven NawaRo wie Maissilage, ist eine effiziente und möglichst weitgehende Umwandlung in Biogas betriebswirtschaftlich erforderlich. Dem weitgehenden Abbau steht meist ein möglichst hoher Anlagendurchsatz entgegen. Die Abbauleistung einer Biogasanlage ist damit ein wichtiges Indiz für deren Leistungsfähigkeit.

In dieser Arbeit wurde die Abbauleistung von sechs nach Trockenfermentationsver-

fahren arbeitenden Praxisanlagen untersucht. Die Anlagen stammen alle von verschiedenen Herstellern, um das Spektrum der vorhandenen Anlagentechnik einzubeziehen.

Es wurde das Restgaspotential im Gärrest bestimmt und dieses mit dem Biogaspotential der Inputsubstrate verglichen. Das im Gärrest noch enthaltene Gaspotential steht für den nicht genutzten Anteil des Biogaspotentials der Inputstoffe. Dieses Restgaspotential wird energetisch nicht erfasst, sondern auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht.

Die Bestimmung des Restgaspotentials fand durch Batchversuche nach VDI-Richtlinie 4630 statt (vgl. Kapitel 3.3.1). Als Inokulum kam ausgefaulter mesophiler Faulschlamm der kommunalen Kläranlage Gießen zum Einsatz, dieser gaste vor Versuchsbeginn 7 weitere Tage aus.

Es wurden Betreiberinterviews durchgeführt, deren Daten bilden zusammen mit dem Gärrestpotential die Grundlage der Untersuchungen zur Abbauleistung. Die sechs untersuchten Trockenfermentationsanlagen sind in Tabelle 3.14 kurz charakterisiert, eine Anonymisierung der Anlagenstandorte, Betreiber und Hersteller wurde den Interviewpartnern zugesichert.

Die Datenaufnahme und -verfügbarkeit auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen ist für einen detaillierten Vergleich meist unzureichend. Die Biogasmenge wird häufig nicht zuverlässig erfasst und lediglich über die Auslastung des BHKW's bestimmt. Zudem unterliegen Biogasanlagen Prozess- und Leistungsschwankungen. Die Menge an Inputsubstraten dagegen ist aufgrund der Abrechnung mit den Lieferanten in der Regel sehr genau dokumentiert. Als praktikable und hinreichend genaue Möglichkeit der Bestimmung des Abbaugrades ist daher ein Vergleich des Gärrestpotentials mit dem möglichen Biogasertrag durchgeführt worden. Als möglicher Biogasertrag der Inputsubstrate wurde hierbei der Ertrag nach KTBL (2007) verwendet.

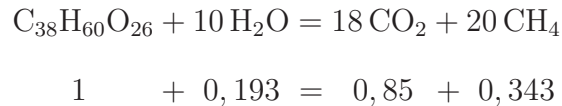
Der Gärrest wurde auf jeder Anlage einmalig beprobt und das Ergebnis auf ein Jahr hochgerechnet. Diese Stichprobe wurde in Absprache mit dem Betreiber zu einem für die jeweilige Anlage repräsentativen Zeitpunkt gewonnen. Das Ergebnis der Untersuchung spiegelt damit nicht das Jahresergebnis der Anlage wider, sondern den Zustand zum Zeitpunkt der Probenahme.

Die jährliche Masse an Gärrest wurde über die Massenbilanz des anaeroben Abbaus ermittelt. Reinhold (2005a) nimmt für den anaeroben Abbau von Biomasse folgendes stöchiometrische Gleichgewicht und die sich daraus ergebene Massenbilanz an. Die verwendete Summenformel für die Biomasse ist vereinfacht und beschränkt sich auf die Hauptelemente.

Tabelle 3.14.: Charakterisierung der untersuchten Trockenfermentationsanlagen nach Verfahrenstechnik, installierter Leistung [kW_{el.}] und eingesetzten Substraten.

| Nr. | Verfahren | Leistung [kW _{el.}] | Inputsubstrate | Mg a ⁻¹ |
|-----|-------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | kontinuierlich | 700 | Maissilage | 12.000 |
| | | | Getreide-GPS | 4.000 |
| 2 | kontinuierlich | 1000 | Maissilage | 17.000 |
| 3 | diskontinuierlich | 350 | Maissilage | 2.400 |
| | | | Grassilage | 800 |
| | | | Getreide-GPS | 800 |
| | | | Pferdemist | 600 |
| | | | Grasschnitt | 1.000 |
| 4 | diskontinuierlich | 750 | Massilage | 11.250 |
| | | | Grassilage | 3.000 |
| | | | Getreide-GPS | 1.500 |
| 5 | diskontinuierlich | 650 | Massilage | 4.250 |
| | | | Grünroggen-Silage | 4.250 |
| | | | Hühnerkot | 8.500 |
| 6 | diskontinuierlich | 500 | Maissilage | 3.150 |
| | | | Grassilage | 3.150 |
| | | | Rinderfestmist | 2.100 |
| | | | Hühnerkot | 2.100 |

Formel 3-8: Stöchiometrisches Gleichgewicht und Massenbilanz der vollständigen Umwandlung von Biomasse zu Biogas nach Reinhold (2005a)



Demnach wird beim vollständigen anaeroben Abbau ein kg organischer Trockenrückstand und 0,193 kg Wasser zu 1,193 kg Biogas. Nach der vorgestellten Stöchiometrie besteht das Biogas lediglich aus CO₂ und CH₄, der CH₄-Gehalt beträgt 52,6 Vol.-%. Dieser CH₄-Gehalt ist auch in Praxisanlagen beim Einsatz von NawaRo zu beobachten (vTI, 2010). Weitere Gaskomponenten wie z. B. H₂S, treten lediglich in Spuren auf und werden daher in der Massenbilanz vernachlässigt.

Formel 3-9: Bestimmung der Masse an Gärrest durch den Masseabbau beim anaeroben Abbau

$$m_{GR} = \sum_{i=1}^n m_i - \sum_{i=1}^n m_i y_i \frac{\rho_i}{1000}$$

| | |
|------------|---|
| m_{GR} : | Frischmasse des Gärrestes [Mg] |
| m_i : | Frischmasse der Inputsubstrate [Mg] |
| i : | Index für Inputsubstrate |
| y_i : | Biogasertrag bezogen auf die Frischmasse [$\text{m}^3_N \text{ Mg}^{-1}$] |
| ρ_i : | Dichte des Biogases in Abhängigkeit der jeweiligen Gasqualität [kg m^{-3}_N] |

Mittels der Massenbilanz kann aus dem Volumen und der Dichte des Biogases der Masseabbau bestimmt werden. Die Differenz aus der Masse der Inputsubstrate und der Masse des Biogases ergibt die Masse an Gärrest.

Die Dichte des Biogases ist unter Vernachlässigung der Spurengase lediglich von den Gehalten an CO_2 und CH_4 abhängig. CO_2 weist unter Normbedingungen (1013 hPa, 273 K) eine Dichte von $1,9767 \text{ kg m}^{-3}_N$ auf, CH_4 von $0,7175 \text{ kg m}^{-3}_N$. Die Mischung beider Gase nach obiger Massenbilanz hat eine Dichte von $1,3144 \text{ kg m}^{-3}_N$ (IFA, 2009).

Tabelle 3.15.: Biogasertrag [$\text{m}^3_N \text{ Mg}^{-1}$] und CH_4 -Gehalt [Vol.-%] nach KTBL (2007) sowie Dichte [kg m^{-3}_N] des Biogases in Abhängigkeit vom Substrat.

| Substrat | Frischmasse-Biogasertrag [$\text{m}^3_N \text{ Mg}^{-1}$] | CH_4 [Vol.-%] | Dichte des Biogases [kg m^{-3}_N] |
|--------------|--|---------------------------|---|
| Maissilage | 202 | 52 | 1,32 |
| Grassilage | 172 | 54 | 1,3 |
| Grasschnitt | 98 | 54 | 1,3 |
| Getreide GPS | 171 | 52 | 1,32 |
| Rindermist | 90 | 55 | 1,28 |
| Pferdekot | 63 | 55 | 1,28 |
| Hühnerkot | 169 | 65 | 1,16 |

Nach Formel 3-9 ist die jährlich anfallende Masse an Gärrest durch den Masseabbau der Inputsubstrate zu bestimmen. Hierbei wird unterstellt, dass das Kondensat der Gastrocknung dem Gärrest zugeschlagen wird. Als spezifische Biogaserträge und Bio-

gasqualitäten werden die Standardwerte der KTBL (2007) verwendet (Tabelle 3.15).

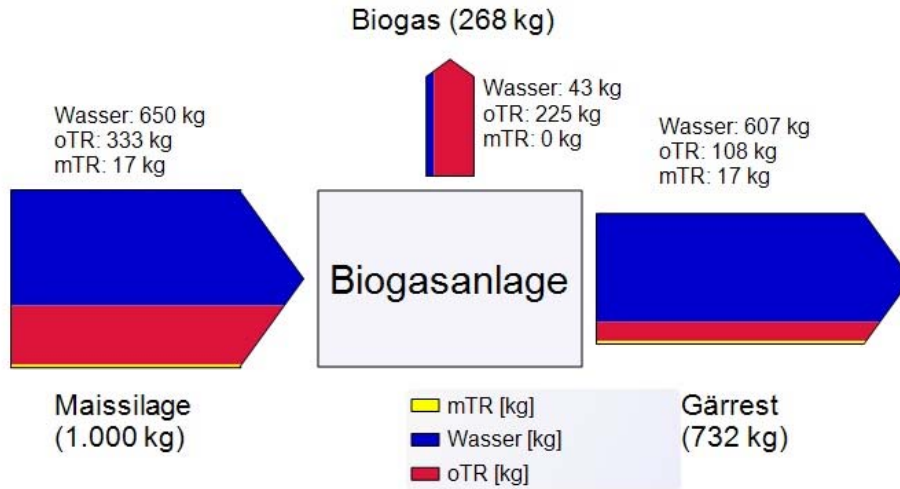


Abbildung 3.5.: Massenbilanz der Vergärung von einem Mg Maissilage.

Die Masse an Gärrest wird lediglich rechnerisch ermittelt. Die tatsächliche Masse ist abhängig von der jeweiligen Prozessführung und der Abbauleistung der Biogasanlage. Da eine genaue messtechnische Erfassung der Massen vor Ort in der Regel nicht erfolgt, ist die vorgestellte Berechnung für eine Bilanzierung erforderlich. In Abbildung 3.5 ist die Massenbilanz exemplarisch für die Vergärung von Maissilage aufgeführt.

Formel 3-10: Gärrestpotential einer Biogasanlage

$$\eta_{GR} = \frac{m_{GR} y_{GR}}{\sum_{i=1}^n m_i y_i}$$

| | |
|---------------|--|
| η_{GR} : | Gärrestpotential [%] |
| m_{GR} : | Frischmasse des Gärrestes [Mg] |
| y_{GR} : | Biogasertrag des Gärrestes bezogen auf die Frischmasse [$\text{m}^3_N \text{Mg}^{-1}$] |
| m_i : | Frischmasse der Inputsubstrate [Mg] |
| i : | Index für Inputsubstrate |
| y_i : | Biogasertrag bezogen auf die Frischmasse [$\text{m}^3_N \text{Mg}^{-1}$] |

Die Masse an Gärrest multipliziert mit dessen spezifischem Gärrestpotential wird mit

dem Biogaspotential der Inputsubstrate ins Verhältnis gesetzt und ergibt damit das prozentuale Gärrestpotential der Biogasanlage (Formel 3-10). Dieses entspricht dem Anteil am Biogaspotential der Inputsubstrate, der durch die jeweilige Biogasanlage nicht genutzt wird, sondern im Gärrest verbleibt.

3.6.2. Auswertung

Die Bestimmung des Biogaspotentials der Gärreste fand nach VDI-Richtlinie 4630 analog zu den Batchversuchen zur Trockenfermentation statt (vgl. Kapitel 3.3.2). Das Gärrestpotential wurde nach der vorgestellten Methodik für sechs Trockenfermentationsanlagen mit unterschiedlicher Verfahrenstechnik und unterschiedlichen Inputsubstraten bestimmt. Es erfolgte ein Vergleich der Trockenfermentationsanlagen untereinander sowie ein Vergleich mit Literaturwerten zur Nassvergärung.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Batchversuche

4.1.1. Prozessstabilität

Die Batchversuche wurden mit Impfsubstratverhältnissen (p_1) von 4 / 3 durchgeführt. Dies führte dazu, dass Versuche mit Substraten, die einen hohen Anteil an leichtverfügbaren Inhaltsstoffen aufweisen, zur Versäuerung neigten. Die leichtverfügbaren Bestandteile wurden so schnell zu organischen Säuren umgesetzt, dass die Methanogenese nicht Schritt halten konnte. Die Überlastung der Methanogenese wurde an hohen Wasserstoffgehalten im Biogas zu Beginn der Batchvergärung von Weidelgras, Winter-raps, Rübenblatt, Sorghum und Maissilage deutlich (vgl. Kapitel 2.3). Dieser Effekt konnte sowohl bei den thermo- als auch bei den mesophilen Versuchen festgestellt werden. In der Regel sank der Wasserstoffgehalt am zweiten bis dritten Tag wieder und der Abbau stabilisierte sich. Bei der mesophilen Vergärung von Maissilage kam es dagegen zu einer dauerhaften Versäuerung und der Versuch musste mit einem erhöhten p_1 von 3 / 2 wiederholt werden. Die thermophile Batchvergärung von Maissilage verlief bei einem p_1 von 4 / 3 dagegen stabil.

Die hohe Bioverfügbarkeit der Maissilage führte zu einer Überlastung des mesophilen, anaeroben Abbaus, indem die in der Acidogenese gebildeten organischen Säuren nicht im gleichen Maße von der Aceto- und Methanogenese verwendet werden konnten. Die Angabe von Sprenger et al. (2006), dass ein p_1 von 1 für eine stabile Vergärung ausreiche, gilt demnach nicht für leichtabbaubare Substrate wie Maissilage.

4.1.2. Biogasertrag

Für alle Versuche wurden Extrapolationen des maximalen Ertrags durch Kurvenanpassung durchgeführt (vgl. Kapitel 3.3.2). Die verwendeten Funktionen sind im Anhang in Tabelle A.1 aufgeführt. Alle verwendeten Kurvenanpassungen verfügen über ein Bestimmtheitsmaß von $\geq 0,989$. Die hohen Korrelationen der Hill- und Chapman-Funktionen zu den jeweiligen Datensätzen bezeugen die Eignung für die Auswertung.

Sämtliche Biogassummenkurven der durchgeführten thermo- und mesophilen Batchversuche finden sich im Anhang A in den Abbildungen A.1 bis A.11.

Die Ergebnisse der Batchansätze unter Berücksichtigung des Abbruchkriteriums der VDI-Richtlinie 4630 sowie die Maximalerträge sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1.: Biogas- und CH_4 -Erträge [$\text{l}_N \text{ kg}^{-1}$] der durchgeführten Batchversuche auf oTR bezogen. Aufgeführt sind die nach VDI-Richtlinie 4630 bestimmten Erträge sowie die extrapolierten Maximalerträge ($y_{BG,max}$ und $y_{CH_4,max}$). Der CH_4 -Gehalt [Vol.-%] ist nach den Ergebnissen der VDI-Richtlinie 4630 errechnet.

| Substrat | Temperatur | Biogas [$\text{l}_N \text{ kg}^{-1}$] | | CH_4 [$\text{l}_N \text{ kg}^{-1}$] | | CH_4 [Vol.-%] |
|--------------------------------|------------|---|-----|--|-----|---------------------------|
| | | $y_{BG,max}$ | VDI | $y_{CH_4,max}$ | VDI | |
| Futtererbse | thermophil | 605 | 572 | 333 | 318 | 55,6 |
| | mesophil | 624 | 601 | 340 | 327 | 54,4 |
| Grassilage | thermophil | 836 | 764 | 457 | 419 | 54,8 |
| | mesophil | 656 | 624 | 373 | 343 | 55 |
| Heu | thermophil | 615 | 513 | 296 | 270 | 52,6 |
| | mesophil | 499 | 421 | 245 | 230 | 54,6 |
| Landschafts- pflagematerial | thermophil | 547 | 511 | 273 | 258 | 50,5 |
| | mesophil | 442 | 416 | 238 | 212 | 51 |
| Maissilage | thermophil | 812 | 774 | 449 | 404 | 52,2 |
| | mesophil | 822 | 766 | 449 | 409 | 53,4 |
| Miscanthus | thermophil | 499 | 453 | 285 | 259 | 57,2 |
| | mesophil | 506 | 461 | 279 | 259 | 56,2 |
| Rübenblatt | thermophil | 856 | 783 | 431 | 400 | 51,1 |
| | mesophil | 673 | 620 | 347 | 322 | 51,9 |
| Sorghum | thermophil | 772 | 735 | 409 | 369 | 50,2 |
| | mesophil | 747 | 743 | 403 | 374 | 50,3 |
| Stroh | thermophil | 523 | 463 | 277 | 246 | 53,1 |
| | mesophil | 451 | 398 | 242 | 215 | 54 |
| Weidelgras | thermophil | 731 | 707 | 386 | 377 | 53,3 |
| | mesophil | 729 | 700 | 410 | 394 | 56,3 |
| Winterraps | thermophil | 805 | 794 | 424 | 414 | 52,1 |
| | mesophil | 814 | 772 | 434 | 418 | 54,1 |

Die extrapolierten Maximalerträge liegen 0,5 bis 19,9 % über den Ergebnissen nach VDI-Richtlinie 4630. Besonders bei nur langsam abbaubaren Substraten (Heu, Stroh und Landschaftspflagematerial) kommt es zu größeren Unterschieden. Bei diesen Sub-

straten werden auch noch nach dem Abbruchkriterium der VDI 4630 erhebliche Biogasmengen gebildet.

Auffällig ist, dass bei einigen Substraten die Erträge der thermophilen Vergärung signifikant über denen der mesophilen Vergleichsversuche liegen. Bei den übrigen Substraten liegen die Erträge, unabhängig von der verwendeten Prozesstemperatur, dicht zusammen bzw. die Unterschiede sind innerhalb der zu erwartenden Schwankungen. Die prozentualen Differenzen im Biogas- und CH₄-Ertrag in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.2.: Unterschiede im Biogas- und CH₄-Ertrag zwischen den thermophilen und mesophilen Batchversuchen nach VDI-Richtlinie 4630. Es ist jeweils der prozentuale Mehr- oder Minderertrag der thermophilen Versuche im Vergleich zu den mesophilen dargestellt.

| Substrat | Ertragsdifferenz [%] thermo- zu mesophil | |
|--------------------------------|---|-----------------|
| | Biogas | CH ₄ |
| Futtererbse | - 4,9 | - 2,8 |
| Grassilage | + 22,4 | + 22,2 |
| Heu | + 21,9 | + 17,4 |
| Landschafts- pflegematerial | + 22,8 | + 21,5 |
| Maissilage | + 1 | - 1,2 |
| Miscanthus | - 1,7 | 0 |
| Rübenblatt | + 26,3 | + 24,2 |
| Sorghum | - 1,1 | - 1,3 |
| Stroh | + 16,3 | + 14,4 |
| Weidelgras | + 1 | - 4,3 |
| Winterraps | + 2,8 | - 1 |

Die Biogaserträge von Grassilage, Heu, Landschaftspflegematerial, Rübenblatt und Stroh liegen unter thermophilen Bedingungen deutlich über den mesophilen Parallelversuchen. Bis auf das Rübenblatt weisen alle diese Substrate hohe Gehalte an Rohfasern (XF) und eine relativ geringe Verdaulichkeit der organischen Masse (DOM) auf (vgl. Tabelle 3.6). Der Gehalt an Rohfasern steht für den Gehalt an Cellulose und Lignin. Lignin ist unter anaeroben Bedingungen nahezu nicht hydrolysierbar. Cellulose ist durch thermophile anaerobe Mikroorganismen deutlich schneller zu hydrolysieren, als durch mesophile. Die generelle Abbaubarkeit von Cellulose unterscheidet sich dagegen unter thermophilen und mesophilen Bedingungen nicht signifikant, der Unterschied liegt lediglich in der Geschwindigkeit. Der theoretisch erzielbare Biogasertrag ist damit

unabhängig von der Prozesstemperatur (Lynd et al., 1989, 2002; Zverlov et al., 2009).

Der deutliche Mehrertrag bei den Batchversuchen mit faserreichen Substraten unter thermophilen Bedingungen scheint nicht mit der Literatur übereinzustimmen. Erklärbar ist dies nur durch den Versuchszeitraum. Offensichtlich reichte die Versuchszeit nach VDI-Richtlinie 4630 nicht aus, um den mesophilen Mikroorganismen den weitgehenden Abbau der Biomasse zu ermöglichen. Auch die Extrapolation der Maximalerträge führte zu keiner Annäherung der Biogaserträge zwischen den Varianten.

Der Grund für den Mehrertrag bei der thermophilen Vergärung von Rübenblatt bleibt offen. Ausgehend von den Inhaltsstoffen und der schnellen Abbaubarkeit (vgl. Kapitel 4.1.3) wäre kein Unterschied in der Höhe des Biogasertrags zu erwarten gewesen.

Der CH_4 -Gehalt der erzeugten Biogase liegt zwischen 50,3 und 57,2 Vol. % und unterscheidet sich wenig zwischen thermophiler und mesophiler Prozessführung. Der CH_4 -Gehalt der mesophilen Versuche, mit Ausnahme der Versuche mit Futtererbse und *Miscanthus*, liegt jeweils leicht über dem der thermophilen Vergleichsversuche.

4.1.3. Abbaugeschwindigkeit

Das zeitliche Abbruchkriterium nach VDI-Richtlinie 4630 (vgl. Kapitel 3.3.2) ist ein gutes Kriterium zur Bewertung der Abbau- oder Reaktionsgeschwindigkeit. Abhängig vom Substrat und der Prozesstemperatur unterscheiden sich die Zeitspannen bis zum Abbruch der Versuche deutlich.

Mittels Reaktionen erster Ordnung wurde zudem die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) der einzelnen Batchversuche bestimmt. Der zeitliche Abbruch und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Varianten sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim Abbau der jeweiligen Substrate ist hoch korreliert mit dem zeitlichen Abbruchkriterium. Der lineare Zusammenhang ist in Abbildung 4.1 aufgezeigt.

Substrate, die aufgrund ihrer stofflichen Zusammensetzung lediglich langsam abgebaut werden können, erreichen das zeitliche Abbruchkriterium erst nach einer längeren Vergärungszeit. So ist die Vergärung von Rübenblatt unter mesophilen Bedingungen bereits nach 12,4 Tagen soweit abgeschlossen, dass der Versuch nach VDI-Richtlinie 4630 abgebrochen werden kann. Bei der mesophilen Vergärung von *Miscanthus* werden 28,3 Tage für einen derart weitgehenden Abbau benötigt. Die thermophilen Varianten, bis auf die Versuche mit Rübenblatt, erreichen das Abbruchkriterium deutlich früher.

Tabelle 4.3.: Zeitliche Abbrüche [d] nach VDI (2006) und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k) [d^{-1}] der durchgeführten Batchversuche.

| Substrat | Temperatur | Abbruch [d] | k [d^{-1}] | |
|--------------------------------|------------|-------------|-------------------------|---------------|
| | | | Biogas | CH_4 |
| Futtererbse | thermophil | 10,7 | 0,342 | 0,245 |
| | mesophil | 14,5 | 0,227 | 0,156 |
| Grassilage | thermophil | 14,4 | 0,229 | 0,195 |
| | mesophil | 19,3 | 0,195 | 0,088 |
| Heu | thermophil | 18,4 | 0,208 | 0,177 |
| | mesophil | 23,1 | 0,107 | 0,084 |
| Landschafts- pflegematerial | thermophil | 19,2 | 0,173 | 0,163 |
| | mesophil | 20,1 | 0,152 | 0,14 |
| Maissilage | thermophil | 15,5 | 0,252 | 0,181 |
| | mesophil | 20,4 | 0,146 | 0,083 |
| Miscanthus | thermophil | 24,6 | 0,107 | 0,102 |
| | mesophil | 28,3 | 0,052 | 0,041 |
| Rübenblatt | thermophil | 12,5 | 0,334 | 0,241 |
| | mesophil | 12,4 | 0,326 | 0,199 |
| Sorghum | thermophil | 13,7 | 0,312 | 0,228 |
| | mesophil | 16,5 | 0,179 | 0,13 |
| Stroh | thermophil | 15,9 | 0,228 | 0,211 |
| | mesophil | 18,9 | 0,146 | 0,099 |
| Weidelgras | thermophil | 9 | 0,344 | 0,276 |
| | mesophil | 16,3 | 0,158 | 0,097 |
| Winterraps | thermophil | 10,5 | 0,253 | 0,191 |
| | mesophil | 19,2 | 0,225 | 0,106 |

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der thermophilen Versuche ist höher als die der mesophilen Vergleichsvarianten. Besonders groß ist der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der CH_4 -Produktion. Dies lässt auf einen besonders schnellen Anstieg der CH_4 -Konzentration und damit auf das frühe Erreichen stabiler Abbaubedingungen unter thermophiler Prozessführung schließen. Unterschiede in

der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zwischen den thermophilen und mesophilen Batchversuchen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

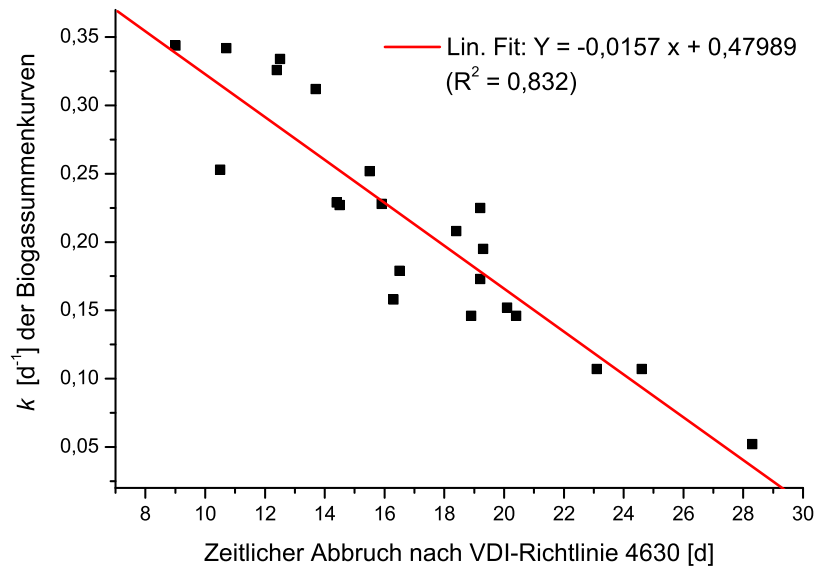


Abbildung 4.1.: Korrelation zwischen dem zeitlichen Abbruchkriterium [d] nach VDI-Richtlinie 4630 und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) [d^{-1}] der Batchversuche. Es wurde die k der Biogasbildung verwendet.

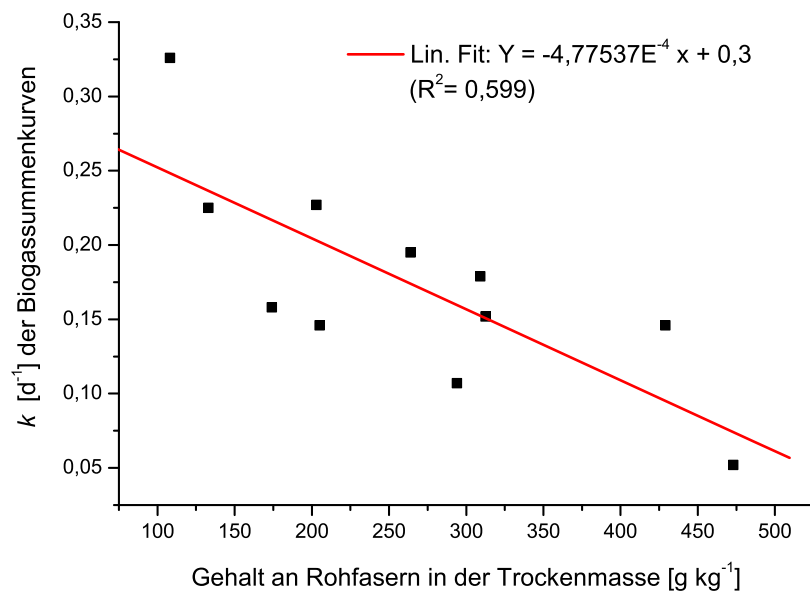


Abbildung 4.2.: Korrelation zwischen dem Gehalt an Rohfasern in der Biomasse [$g\ kg^{-1}$] und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) [d^{-1}] des anaeroben Abbaus. Es wurde die k der mesophilen Biogasbildung verwendet.

Tabelle 4.4.: Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k) zwischen den thermophilen und mesophilen Batchversuchen. Es ist jeweils der prozentuale Unterschied der thermophilen Versuche im Vergleich zu den mesophilen dargestellt.

| Substrat | Differenz von k [%] thermo- zu mesophil | |
|--------------------------------|--|-----------------|
| | Biogas | CH ₄ |
| Futtererbse | + 51 | + 57 |
| Grassilage | + 17 | + 121 |
| Heu | + 94 | + 111 |
| Landschafts- pflegematerial | + 14 | + 17 |
| Maissilage | + 73 | + 118 |
| Miscanthus | + 104 | + 150 |
| Rübenblatt | + 2 | + 21 |
| Sorghum | + 75 | + 76 |
| Stroh | + 57 | + 112 |
| Weidelgras | + 118 | + 185 |
| Winterraps | + 12 | + 81 |

Rohfasern sind unter anaeroben Bedingungen nur relativ langsam abbaubar (vgl. Kapitel 2.1.1). Bei den untersuchten Substraten ist der Gehalt an Rohfasern korreliert mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Abbildung 4.2). Je mehr Rohfasern das Substrat enthält, umso niedriger liegt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei dessen anaeroben Abbau.

4.2. Kontinuierliche Versuche

4.2.1. Thermophile Vergärung im 7 l-Reaktor

In diesem Versuch wurde zuerst die thermophile Trockenvergärung von Maissilage (Monosubstrat) untersucht. Die Steigerung der Raumbelastung erfolgte schrittweise, in Abhängigkeit von der Prozessstabilität.

Nach massiven Prozessstörungen wurde im zweiten Versuchsteil zusätzlich zur Maissilage Rinderfestmist eingesetzt. Das Mischungsverhältnis von Maissilage zu Rinderfestmist, bezogen auf den oTR, betrug dabei 8 : 1, das heißt, etwa 11 % der Raumbelastung bestand aus Rinderfestmist.

In den Abbildungen 4.3 und 4.4 ist der Verlauf des Versuchs anhand der durchgeführten Analytik (organische Säuren, NH₄-N, Trockenrückstand und Glühverlust) aufge-

zeigt. Die Biogaserträge der einzelnen Abschnitte und die jeweiligen Gasqualitäten sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

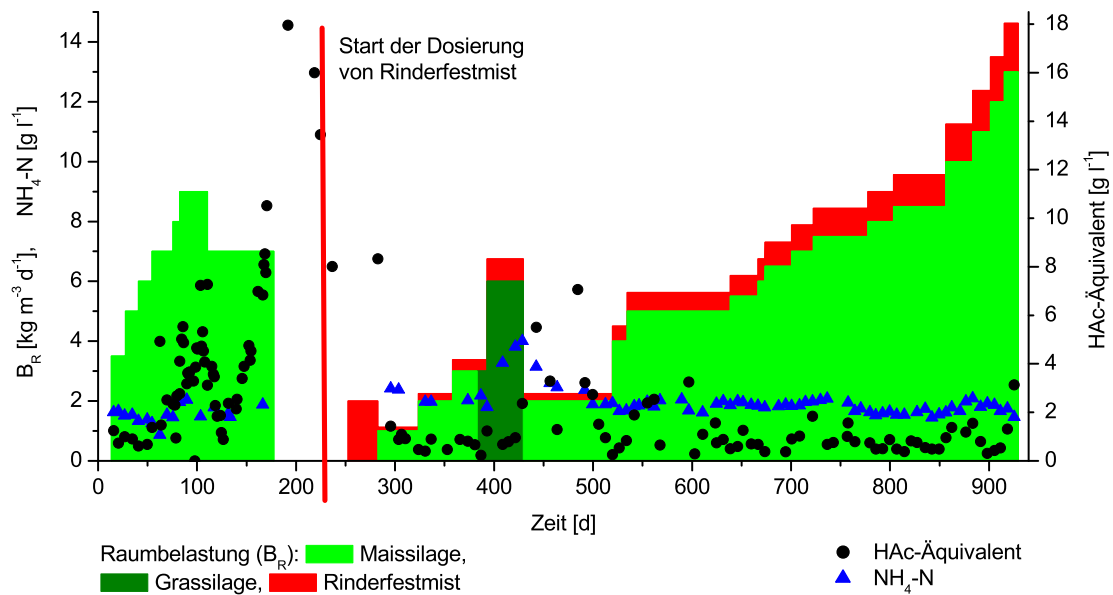


Abbildung 4.3.: Thermophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an organischen Säuren (HAc-Äquivalent) $[\text{g l}^{-1}]$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ $[\text{g l}^{-1}]$ bei Steigerung der Raumbelastung durch Maissilage und Grassilage und Prozessstabilisierung durch Rinderfestmist.

Der Versuch wurde mit einer Raumbelastung von 3,5 gestartet und schrittweise auf Raumbelastung 9 erhöht. Durch die schnelle Steigerung der Raumbelastung stieg das HAc-Äquivalent bei einer Raumbelastung von 8 bis auf etwa $5,5 \text{ g l}^{-1}$ an. Nach weiterer Steigerung auf Raumbelastung 9 kam es zu einem kurzfristigen Absinken des HAc-Äquivalentes auf unter 3 g l^{-1} . Im weiteren Versuchsbetrieb mit Raumbelastung 9, ab etwa Tag 100, traten verstärkt Prozessstörungen auf, dabei brach der Gasertrag um 25 % ein und das HAc-Äquivalent stieg bis auf 6 g l^{-1} .

Eine Reduzierung der Raumbelastung auf 7 stabilisierte das HAc-Äquivalent innerhalb von 2 Wochen auf unter 1 g l^{-1} . Der weitere Betrieb bei Raumbelastung 7 über einen Zeitraum von 60 Tagen führte zu einer stetigen Zunahme des HAc-Äquivalents bis auf knapp 18 g l^{-1} und dadurch zum Abbruch dieses Versuchsteils.

Der Betrieb des thermophilen Fermenters mit Maissilage als Monosubstrat führte zwangsläufig zu einer Anpassung der Elementgehalte im Fermenter an die im Mais enthaltene Zusammensetzung. Diese Auswaschung erfolgte langsam, so konnte erst noch der Bedarf der anaeroben Biozönose gedeckt werden. Der stetige Anstieg des HAc-

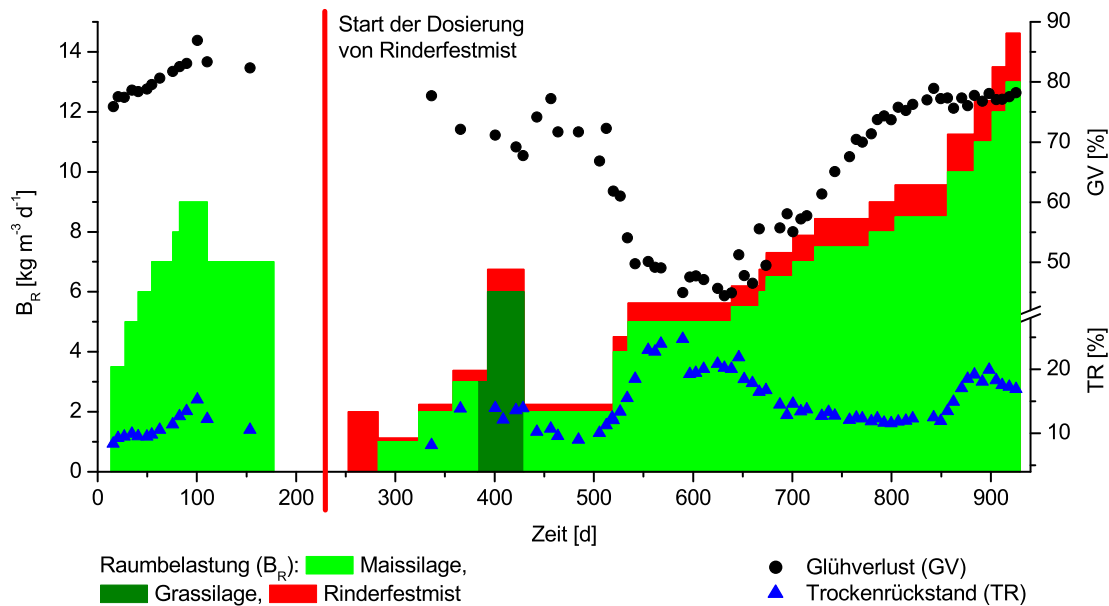


Abbildung 4.4.: Thermophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrückstandes [%] und Glühverlustes [%] bei Steigerung der Raumbelastung durch Maissilage und Grassilage und Prozessstabilisierung durch Rinderfestmist.

Äquivalents nach Reduzierung auf Raumbelastung 7, deutet auf eine Mangelsituation spätestens ab Tag 150 hin. Zu Beginn des Versuches konnte die Raumbelastung von 7 ohne Prozessstörungen aufrecht erhalten werden. Zum späteren Zeitpunkt war dies durch den eintretenden Mangel an Makro- und Mikronährstoffen nicht mehr möglich.

Der oTR-Biogasertrag von Maissilage lag im wenig gestörten Versuchszeitraum (bis etwa Tag 60), bei einer Raumbelastung von bis zu 7, stabil bei etwa 830 - 850 l_N kg⁻¹.

Im folgenden Versuchsteil wurde versucht, die Mangelsituation durch Zugabe von Rinderfestmist zu beheben und dadurch den Prozess zu stabilisieren. Um den Erfolg beurteilen zu können, musste der gestörte Fermenter aus dem vorangegangenen Versuchsteil weiter betrieben werden. Dadurch, dass die Beschickung des Fermenters über 180 Tage ausschließlich mit Maissilage erfolgte, lag ein Fermenterinhalt vor, der weitgehend der Zusammensetzung von Mais entsprach. Bei einem Neuansatz wäre die Elementzusammensetzung von der Herkunft und Art des Inokulums abhängig gewesen.

Um nach der Prozessstörung die hohen Gehalte an HAc-Äquivalent abzubauen, war ein Fütterungsstopp von etwa 50 Tagen nötig. Danach wurde eine Startdosierung von Rinderfestmist vorgenommen.

Tabelle 4.5.: Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] und CH_4 -Gehalt [Vol.-%] der kontinuierlichen thermophilen Vergärung im 7l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$] | oTR-Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] | CH_4 -Gehalt [Vol.-%] |
|--|--|---|-----------------------------------|
| Maissilage, mono | 3,5 | 827 | 52 |
| Maissilage, mono | 5 | 830 | 52,1 |
| Maissilage, mono | 6 | 849 | 51,4 |
| Maissilage, mono | 7 | 853 | 52 |
| Maissilage, mono | 8 | 762 | 49 |
| Maissilage, mono | 9 | 640 | 51,2 |
| Maissilage, mono | 7 | 557 | 51,3 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 1,13 | 771 | 55,8 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 768 | 55,9 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 3,38 | 780 | 53,9 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 3,38 | 725 | 53,5 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 690 | 50,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 798 | 55,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 4,5 | 762 | 53,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,63 | 810 | 52,6 |
| <i>Verwendung von Maissilage schwankender Qualität</i> | | | |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,63 | 682 | 52,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,19 | 668 | 52 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 680 | 54 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 663 | 50,9 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,88 | 683 | 50,6 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 8,44 | 709 | 52,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9 | 733 | 52,8 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9,56 | 732 | 52,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 11,25 | 663 | 52,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 12,38 | 693 | 52,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 13,5 | 663 | 51,3 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 14,63 | 640 | 51,6 |

Die gemeinsame Vergärung von Maissilage und Rinderfestmist, wobei Rinderfestmist lediglich 11 % der Raumbelastung ausmachte, begann mit Raumbelastung 1,13 und wurde bis auf 3,38 ($3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ Maissilage, $0,38 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ Rinderfestmist) gesteigert. Der Prozessverlauf war in diesem Zeitraum stabil.

Um die Reaktion der thermophilen Biozönose auf einen abrupten Substratwechsel zu untersuchen, wurde von Maissilage auf Grassilage gewechselt. Die Rinderfestmisdosierung blieb konstant. Die Substratumstellung und auch die folgende sprunghafte Steigerung der Raumbelastung auf 6,75, führte zu keiner sofortigen Prozessstörung und die Mischung aus Grassilage und Rinderfestmist erzielte oTR-Biogaserträge von etwa $690 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$. Die höheren Erträge kurz nach der Substratumstellung sind durch die vorerst noch im Fermenter enthaltenen Anteile von teilvergorener Maissilage zu erklären. Die Umstellung der thermophilen Mikroorganismen von der Verwertung von Maissilage auf die von Grassilage erfolgte problemlos.

Zu einer Hemmung kam es erst 47 Tage nach der Substratumstellung. Im Zuge der Fütterung von stickstoffreicher Grassilage stieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt allmählich bis auf knapp 4 g l^{-1} . Durch eine beginnende Ammoniakhemmung stieg das HAC-Äquivalent an. Um der Ammoniakhemmung zu entgehen, wurde der Versuch mit Maissilage weitergeführt.

Die thermophile Trockenvergärung von Maissilage mit Zudosierung von Rinderfestmist konnte ohne Störungen bis auf eine Raumbelastung von 14,63 gesteigert werden, das HAC-Äquivalent lag dabei meist um 1 g l^{-1} . Am Ende des Versuchs kam es zu einem Anstieg des HAC-Äquivalentes auf 3 g l^{-1} . Ob dieser Anstieg die Belastungshöchstgrenze andeutete oder die schnelle Steigerung zum Versuchsende die Adaptionfähigkeit der Bakterien überforderte, konnte nicht geklärt werden. Zu vermuten ist, dass eine weitere, deutliche Steigerung nicht möglich gewesen wäre. Dies ist zum einen durch die lediglich arbeitstäglich erfolgte Beschickung zu begründen, dadurch kam es zu einer deutlich höheren Belastung am Freitag (vgl. Kapitel 3.4.1). Bei einer Raumbelastung von 14,63 resultierte dies in einer Wochenendration in Höhe von $23,41 \text{ kg m}^{-3}$, die am Freitag in einer Ration dem Fermenter zugegeben wurde. Zum anderen lag die rechnerische Verweilzeit im Fermenter zu Versuchsende bei etwa 27 Tagen und damit nahe an der Generationszeit der methanogenen Bakterien (vgl. Tabelle 2.3).

Die thermophile Vergärung von Maissilage mit Zusatz von Rinderfestmist wurde über einen Zeitraum von knapp 700 Tagen durchgeführt und erzielte hohe Biogaserträge bei sehr stabilem Prozessverlauf. Aufgrund schwankender Maissilagequalitäten lag der oTR-Biogasertrag zwischen 640 und $810 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$. Begrenzte Lagerkapazität zwang zur Verwendung unterschiedlicher Chargen.

Das Biogaspotential der verwendeten Rinderfestmiste wurde regelmäßig durch Batchversuche bestimmt und lag zwischen 420 und 450 l_N kg⁻¹. Unter Berücksichtigung des Anteils an Rinderfestmist in der Substratmischung, wurden Biogaserträge in vergleichbarer Höhe zu den ungestörten Zeiträumen der Monovergärung erzielt.

Der NH₄-N-Gehalt bei der durchgeführten thermophilen Vergärung von Maissilage und Rinderfestmist stabilisierte sich auf Werte zwischen 1,5 und 2 g l⁻¹. Der Trockenrückstand im Fermenter lag über weite Strecken des Versuches bei etwa 12 bis 13 %. Eine Erhöhung des Trockenrückstandes bis auf Werte von über 20 % trat jeweils nach starker Steigerung der Raumbelastung auf. Diese hohen Werte reduzierten sich im weiteren Verlauf des Versuches stets wieder. Zum Ende des Versuchs, bei hoher Raumbelastung, lag der TR bei etwa 17 %. Der Glühverlust stieg mit steigender Raumbelastung an und pendelte sich zu Versuchsende auf 78 % ein.

4.2.2. Mesophile Vergärung im 7 l-Reaktor

Es wurde die mesophile Trockenvergärung von Maissilage untersucht. Die Steigerung der Raumbelastung erfolgte schrittweise, in Abhängigkeit von der Prozessstabilität.

Nach auftretenden Prozessstörungen erfolgte im zweiten Versuchsteil, analog zur thermophilen Variante, die Dosierung von Rinderfestmist zur Stabilisierung. Das Mischungsverhältnis von Maissilage zu Rinderfestmist, bezogen auf den oTR, betrug ebenfalls 8 : 1.

In den Abbildungen 4.5 und 4.6 ist der Verlauf des Versuchs anhand der durchgeführten Analytik (organische Säuren, NH₄-N, Trockenrückstand und Glühverlust) aufgezeigt. Die Biogaserträge der einzelnen Versuchsabschnitte und die jeweiligen Gasqualitäten sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Der Versuch wurde als Monovergärung von Maissilage mit einer Raumbelastung von 3,5 gestartet. Die Steigerung der Raumbelastung erfolgte vergleichbar zur thermophilen Variante. Das HAc-Äquivalent stieg nach Steigerung auf Raumbelastung 5 bis auf 10 g l⁻¹ an. Nach einem Fütterungsstopp und einer Erhöhung der Pufferkapazität durch Harnstoff wurde der Versuch mit einer Raumbelastung von 3,5 weiter betrieben. Wieder kam es zu einem starken Anstieg des HAc-Äquivalents bis auf über 6 g l⁻¹. Nach einem weiteren Fütterungsstopp wurde der Versuch mit einer Raumbelastung von 2 fortgeführt und der Prozess stabilisierte sich. Eine weitere Steigerung der Raumbelastung wurde aufgrund der gemachten Erfahrungen nicht versucht.

Die NH₄-N-Konzentration lag bei alleiniger Vergärung von Maissilage bei lediglich etwa 0,8 g l⁻¹. Die dadurch bedingt geringe Pufferkapazität führte zu Problemen bei der stoßweisen Belastung durch die arbeitstägliche Beschickung. Die NH₄-N-Konzentration

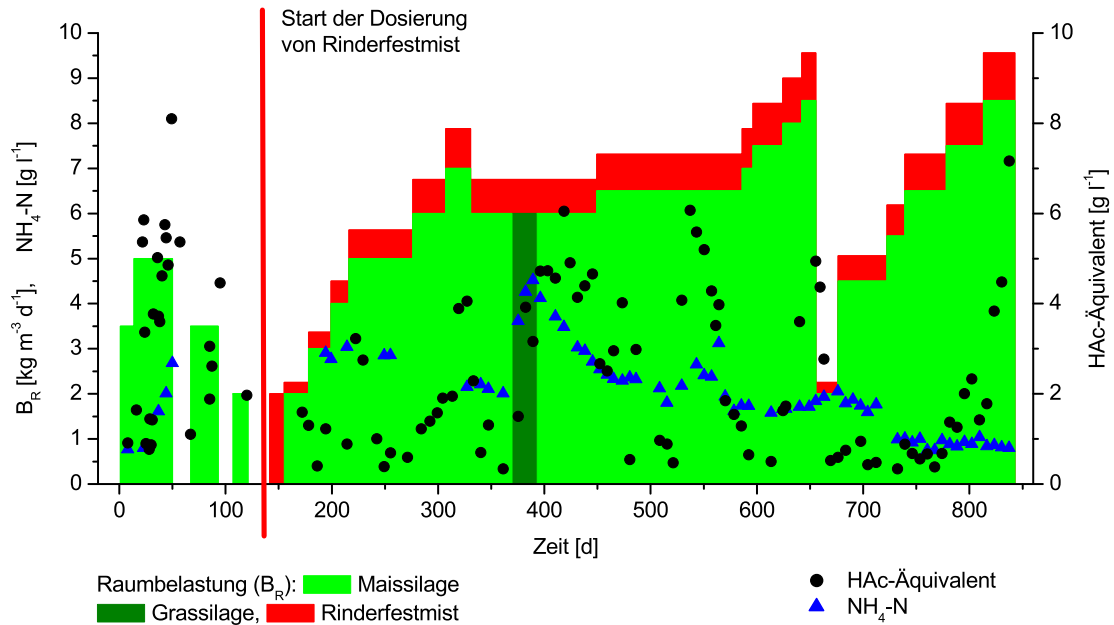


Abbildung 4.5.: Mesophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an organischen Säuren (HAc-Äquivalent) [g l⁻¹] und NH₄-N [g l⁻¹] bei Steigerung der Raumbelastung durch Maissilage und Grassilage und Prozessstabilisierung durch Rinderfestmist.

wurde daher mit Harnstoff angehoben. Zum Zeitpunkt des Betriebs mit Raumbelastung 2 (Tag 120) hatte sich der Fermenterinhalt schon weitgehend an die Elementzusammensetzung von Mais angepasst. Die zunehmende Auswaschung wurde daran deutlich, dass die anfangs erreichte Raumbelastung von 3,5 zum späteren Zeitpunkt nicht mehr erzielt werden konnte. Die zu diesem Zeitpunkt im Fermenter verfügbaren Mikro- und Makronährstoffe konnten den Bedarf der anaeroben Biozönose nicht mehr decken.

Unter weitgehend ungestörten Bedingungen konnte bei mesophiler Monovergärung von Maissilage ein oTR-Biogasertrag von etwa 689 l_N kg⁻¹ erzielt werden. Die leicht höheren Biogaserträge bei Raumbelastung 2 sind auf den Abbau der angereicherten organischen Säuren aus dem vorangegangenen Versuchsabschnitt zurück zu führen.

Im folgenden Versuchsteil wurde durch die Zugabe von Rinderfestmist versucht, den Prozess zu stabilisieren. Der Fermenter war über 120 Tage ausschließlich mit Maissilage beschickt worden. Damit lag ein Fermenterinhalt vor, der weitgehend der Zusammensetzung von Mais entsprach und die Auswirkungen der Rinderfestmistzugabe konnten untersucht werden. Bei einem Neuansatz wäre die Elementzusammensetzung von der Herkunft und Art des Inokulums abhängig gewesen.

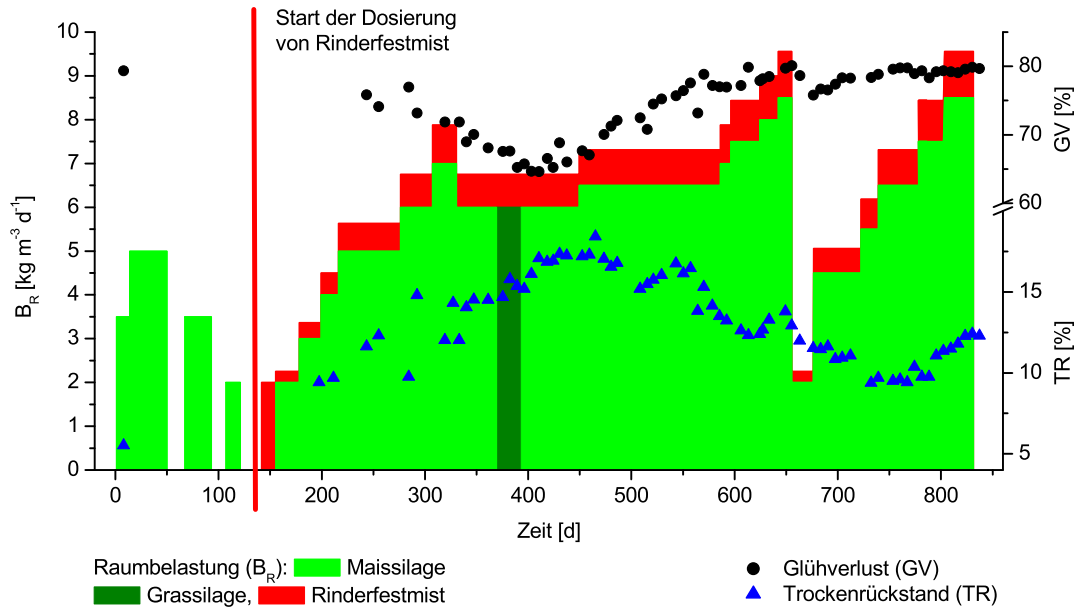


Abbildung 4.6.: Mesophile Vergärung im 7l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrückstandes [%] und Glühverlustes [%] bei Steigerung der Raumbelastung durch Maissilage und Grassilage und Prozessstabilisierung durch Rinderfestmist.

Nach einer Startdosierung von Rinderfestmist begann der zweite Versuchsteil mit einer oTR-Raumbelastung von 2,25 (2 kg m⁻³ d⁻¹ Maissilage, 0,25 kg m⁻³ d⁻¹ Rinderfestmist). Die Raumbelastung konnte schrittweise bis auf 6,75 gesteigert werden, ohne dass es zu gravierenden Prozessstörungen kam. Erhöhte HAc-Äquivalente traten bis einschließlich Raumbelastung 6,75 nur direkt nach Steigerung der Raumbelastung auf und stabilisierten sich danach rasch wieder.

Nach der Erhöhung der Raumbelastung von 6,75 auf 7,88 trat eine Übersäuerung ein, die sich durch den Anstieg des HAc-Äquivalents auf 5,5 g l⁻¹ bemerkbar machte. Nach der anschließenden Reduzierung der Raumbelastung auf 6,75 sank das HAc-Äquivalent schnell wieder auf unter 1,5 g l⁻¹. Vermutlich erfolgte die Steigerung auf 7,88 zu kurz nach der Erhöhung auf 6,75 und überlastete daher die Anpassungsfähigkeit der mesophilen Biozönose. Eventuell führte auch die lediglich arbeitstägliche Beschickung mit der erhöhten Freitagration zu einer Überlastung der Biozönose (vgl. Kapitel 3.4.1). Bei einer Raumbelastung von 6,75 kam es zu einer Wochenendbelastung von 10,8 kg m⁻³, die am Freitag in einer Ration dem Fermenter zugegeben wurde. Der Versuchsbetrieb konnte bei Raumbelastung 6,75 stabil weiter betrieben werden.

Tabelle 4.6.: Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] und CH_4 -Gehalt [Vol.-%] der kontinuierlichen mesophilen Vergärung im 7l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$] | oTR-Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] | CH_4 -Gehalt [Vol.-%] |
|--|--|---|-----------------------------------|
| Maissilage, mono | 3,5 | 689 | 51,5 |
| Maissilage, mono | 5 | 418 | 49,9 |
| Maissilage, mono | 2 | 696 | 52,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 724 | 51,9 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 3,38 | 738 | 49,8 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 4,5 | 718 | 52,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,63 | 722 | 53,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 708 | 51,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,88 | 704 | 50,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 690 | 50,8 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 518 | 51,2 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 6,75 | 719 | 51,5 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 702 | 52,1 |
| <i>Verwendung von Maissilage schwankender Qualität</i> | | | |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 590 | 50,2 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,88 | 550 | 47,3 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9 | 541 | 53 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9,56 | 504 | 47,8 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 2,25 | 702 | 52,1 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 5,06 | 721 | 52,7 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 7,31 | 704 | 52,9 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 8,44 | 674 | 51,6 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 9,56 | 329 | 45,7 |

Um die Reaktion der mesophilen Biozönose auf einen abrupten Substratwechsel zu untersuchen, wurde von Maissilage auf Grassilage gewechselt. Die Rinderfestmisdosierung blieb konstant. Wenige Tage nach dem Substratwechsel stieg das HAC-Äquivalent an und deutete damit auf Schwierigkeiten der mesophilen Biozönose bei der Anpas-

sung an das neue Substrat. Der Einsatz der stickstoffreichen Grassilage erhöhte den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt auf bis zu $4,5 \text{ g l}^{-1}$ und führte damit zu einer Ammoniakhemmung. Die zunehmende Ammoniakhemmung ist am nahezu parallelen Anstieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration und des HAC-Äquivalents zu erkennen. Erst nach dem Substratwechsel zurück zu Maissilage sanken sowohl die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration als auch das HAC-Äquivalent.

Durch Fütterung von Maissilage konnte die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration bei $2 - 3 \text{ g l}^{-1}$ stabilisiert werden und das HAC-Äquivalent sank. Daraufhin wurde die Steigerung der Raumbelastung wieder aufgenommen. Es konnte eine Raumbelastung von 9,56 erreicht werden. Während der relativ schnellen Steigerung kam es jedoch zu einem Anstieg des HAC-Äquivalents. Durch eine dreiwöchige Reduzierung der Raumbelastung auf 2,25 konnte das HAC-Äquivalent wieder abgebaut werden und anschließend weitere Steigerungen der Raumbelastung bis auf 7,31 vorgenommen werden. Das HAC-Äquivalent lag während dieser etwa hunderttägigen Versuchsphase bei unter 1 g l^{-1} .

Die weitere Steigerung der Raumbelastung auf 8,44 führte zu einem kurzfristigen Anstieg des HAC-Äquivalentes auf $2,5 \text{ g l}^{-1}$. Der Versuch konnte über 36 Tage bei Raumbelastung 8,44 fortgeführt werden, wobei das HAC-Äquivalent wieder auf $1,5 \text{ g l}^{-1}$ sank. Die letzte Erhöhung der Raumbelastung erfolgte auf 9,56 und hatte innerhalb kurzer Zeit einen starken Anstieg des HAC-Äquivalentes zur Folge. Nach 28 Tagen führte die Versäuerung ($\text{HAC-Äquivalent} > 7 \text{ g l}^{-1}$) zum Abbruch des Versuches.

Die mesophile Vergärung konnte zweimal bis auf Raumbelastung 9,56 gesteigert werden. Beide Male führte dies schnell zu einer Überlastung des Prozesses. Offensichtlich ist unter der gewählten Betriebsweise mit lediglich arbeitstäglicher Fütterung, eine weitere Steigerung der Raumbelastung nicht zu erreichen. Die mesophile Vergärung von Maissilage und Rinderfestmist wies einen geringen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt von etwa 1 g l^{-1} auf. Dadurch war auch die Pufferkapazität schwach ausgeprägt und ein Anstieg in der Säurekonzentration führte schnell zum Absinken des pH-Wertes. Besonders die hohe Wochenendration überlastete dadurch die mesophile Biozönose.

Die mesophile Vergärung von Maissilage mit Zusatz von Rinderfestmist (Mischungsverhältnis 8 : 1) erzielte bei ungestörtem Betrieb einen oTR-Biogasertrag zwischen 590 und $738 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$. Die große Spanne ist dabei durch die schwankenden Maissilagequalitäten begründet. Die begrenzte Lagerkapazität hatte die Verwendung von unterschiedlichen Chargen zur Folge. Die mesophile Vergärung von Grassilage mit Zusatz von Rinderfestmist erzielt einen oTR-Biogasertrag von etwa $518 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$.

Der Prozessverlauf war im Vergleich zur thermophilen Variante weniger stabil. Besonders nach Steigerung der Raumbelastung kam es häufig zu einem kurzzeitigem Anstieg

des HAc-Äquivalents.

Der Trockenrückstand im Fermenter der mesophilen Vergärung von Maissilage und Rinderfestmist lag zwischen 9 und 17 %. Die maximalen Werte traten bei und nach der Vergärung von Grassilage auf. Im langen Versuchsabschnitt mit weitgehend konstanter Raumbelastung von 6,75 und 7,31 durch Maissilage (Tag 400 bis 600) lag der TR um 15 %. Der Glühverlust lag in den letzten 250 Versuchstagen bei knapp 80 %. Ein Stopp der Fütterung führte zur kurzzeitigen Reduzierung.

4.2.3. Thermophile Vergärung im 45 l-Reaktor

Bei diesem Versuch wurden neben Mais- und Grassilage strukturreiche Substrate eingesetzt. Das Volumen des Fermenters ermöglichte den Einsatz von grobzerkleinerten Substraten. Die Raumbelastung wurde schrittweise in Abhängigkeit von der Prozessstabilität gesteigert. Es fand eine Monovergärung von NawaRo statt, ohne den Einsatz von Wirtschaftsdüngern oder Spurenelementzusätzen.

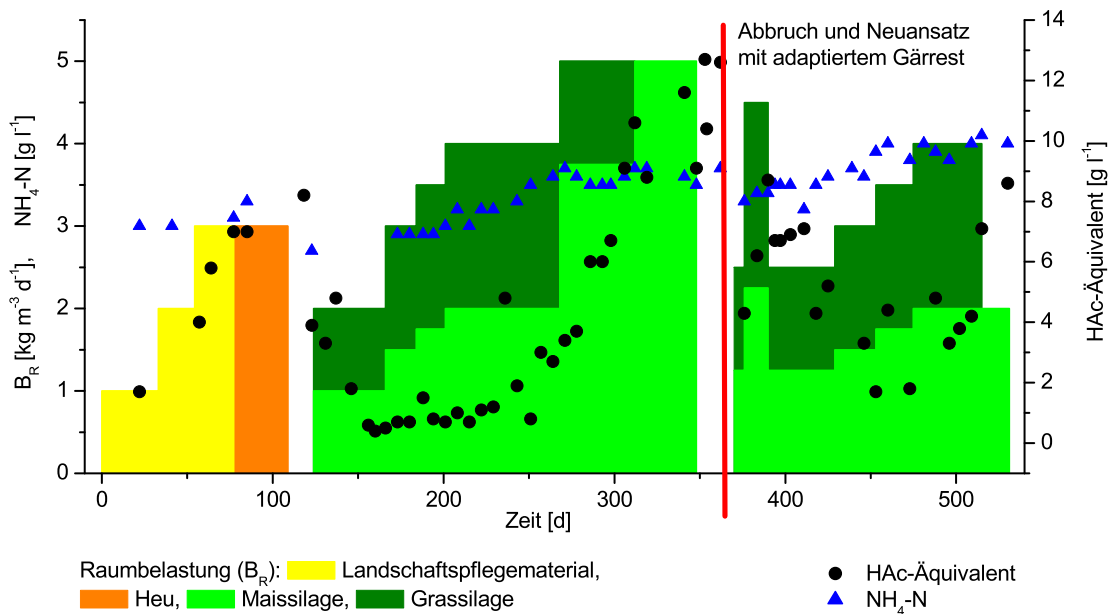


Abbildung 4.7.: Thermophile Vergärung im 45 l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an organischen Säuren (HAc-Äquivalent) [g l⁻¹] und NH₄-N [g l⁻¹] bei Steigerung der Raumbelastung.

Zu Beginn wurden langhalmige, strukturreiche Substrate (Landschaftspflegematerial und Heu) eingesetzt. Der Einsatz dieser Substrate überlastete die verwendeten Rührwerke, sodass dieser Versuchsteil nach 106 Tagen abgebrochen werden musste. Die

zum Teil hohen Gehalte an organischen Säuren (HAc-Äquivalent) sind auf die Probleme bei der Durchmischung zurückzuführen. In Folge wurden Maissilage und Grassilage im oTR-Mischungsverhältnis von 1 : 1 verwendet und durch diese Substratmischung versucht, eine ausreichende Nährstoffversorgung zu erzielen.

In den Abbildungen 4.7 und 4.8 ist der Verlauf des Versuchs anhand der durchgeführten Analytik (organische Säuren, $\text{NH}_4\text{-N}$, Trockenrückstand und Glühverlust) aufgezeigt. Die Biogaserträge der Abschnitte und die jeweiligen Gasqualitäten sind in Tabelle 4.7 aufgeführt.

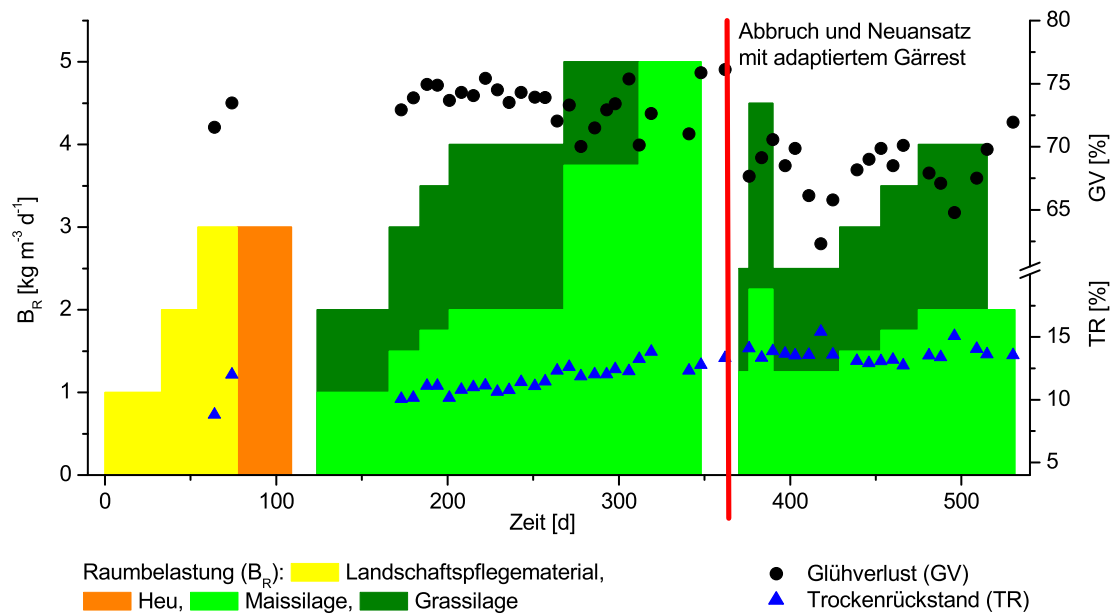


Abbildung 4.8.: Thermophile Vergärung im 45 l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrückstandes [%] und Glühverlustes [%] bei Steigerung der Raumbelastung.

Die oTR-Biogasproduktion lag für Landschaftspflegematerial bei bis zu $496 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$, diese hohe Gasausbeute konnte jedoch nur am Anfang der Versuche realisiert werden. Durch die zunehmenden Probleme bei der Durchmischung sank die Produktion auf 354, die schlechtere Abbauleistung wird auch deutlich durch die steigenden HAc-Äquivalente zu diesem Zeitpunkt. Die thermophile Vergärung von Heu erzielte $470 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$, wobei der biologische Prozess durch die mangelhafte Durchmischung behindert wurde und damit der tatsächlich realisierbare Biogasertrag etwa höher liegen dürfte.

Tabelle 4.7.: Biogasertrag [$\text{l}_N \text{ kg}^{-1}$] und CH_4 -Gehalt [Vol.-%] der kontinuierlichen, thermophilen Vergärung im 45 l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$] | oTR-Biogasertrag [$\text{l}_N \text{ kg}^{-1}$] | CH_4 -Gehalt [Vol.-%] |
|--|--|--|-----------------------------------|
| Landschaftspflegematerial, mono | 1 | 496 | 53,0 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 2 | 354 | 53,6 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 3 | 356 | 50,0 |
| Heu, mono | 3 | 470 | 55,3 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 2 | 622 | 53,1 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 765 | 51,5 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3,5 | 736 | 52,2 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 737 | 52,6 |
| Maissilage + Grassilage, 4 : 1 | 5 | 655 | 51,8 |
| Maissilage, mono | 5 | 507 | 48,4 |
| <i>Abbruch und Neuansatz mit adaptiertem Gärrest</i> | | | |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4,5 | 490 | 48,6 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 2,5 | 714 | 56,0 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 479 | 55,1 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3,5 | 513 | 55,8 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 473 | 52,8 |
| Maissilage, mono | 2 | 762 | 54,2 |

Beim Versuchsabschnitt mit Mais- und Grassilage wurde anfangs die Raumbelastung je zur Hälfte durch die beiden Substrate zugeführt. Durch die Zudosierung von Grassilage stieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt bis auf $3,7 \text{ g l}^{-1}$ an. Um eine Hemmung der Biozönose durch Ammoniak zu verhindern, wurde die Substratmischung auf 3 : 1 (Tag 260) und dann weiter auf eine Monovergärung von Maissilage umgestellt. Diese Substratumstellung stabilisierte den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt.

Im Laufe der Steigerung der Raumbelastung näherte sich die Elementzusammensetzung im Fermenter zwangsläufig der in den eingesetzten Substraten an. Die Konzentration an Spurenelementen verringerte sich dadurch und führte zu den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Mangelsituationen und dadurch zum Anstieg des HAc-Äqui-

valentes. Auch die Mischung von Mais- und Grassilage konnte den Nährstoffbedarf der anaeroben Biozönose bei Raumbelastungen von 4 bis 5 nicht decken.

Die Raumbelastung bei alleiniger Vergärung von Mais- und Grassilage konnte bis auf $5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ gesteigert werden, wobei das HAc-Äquivalent kontinuierlich bis auf über 12 g l^{-1} stieg und damit deutlich die zunehmende Prozessstörung anzeigte. Die Störung des Prozesses führte zum Abbruch des Versuches.

Am Tag 367 begann der zweite Versuchsteil durch Neuimpfung mit adaptiertem, thermophilem Gärrest einer NawaRo-Biogasanlage. Der Gärrest stammte aus einer Biogasanlage in der keine Spurenelementzusätze eingesetzt wurden. Nach Wiederaufnahme des Prozesses wiederholten sich die bereits zuvor gemachten Beobachtungen. Aufgrund des Einsatzes von NawaRo-Gärrest mit entsprechend geringen Gehalten an Spurenelementen konnte der Prozess lediglich etwa 150 Tage fortgeführt werden, bis es zu einer erneuten schweren Prozessstörung kam. Die Raumbelastung konnte bis auf maximal 4 erhöht werden.

Der Trockenrückstand im Fermenter lag bei der Vergärung von Mais- und Grassilage (Raumbelastungen um 4) bei etwa 13 bis 14 %. Der Organikanteil, bestimmt als Glühverlust, lag bei hohen Raumbelastungen bei etwa 75 %, bei niedrigen Raumbelastungen oder bei Unterbrechung der Fütterung sank er bis auf unter 65 %. Der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt bei thermophiler Vergärung von Mais- und Grassilage stieg bis auf knapp 4 g l^{-1} und führte dadurch zur Gefahr einer Ammoniakhemmung (vgl. Kapitel 2.1.1).

4.2.4. Mesophile Vergärung im 45 l-Reaktor

Es wurden neben Mais- und Grassilage strukturreiche Substrate untersucht. Das Volumen des Fermenters ermöglichte den Einsatz von grobzerkleinerten Substraten. Die Raumbelastung wurde schrittweise in Abhängigkeit von der Prozessstabilität gesteigert. Nach Prozessstörungen bei der Monovergärung von NawaRo konnte der Versuch unternommen werden, den anaeroben Abbau durch die Zugabe von Makro- und Mikronährstoffe zu stabilisieren.

Der Versuch wurde mit langhalmigen, strukturreichen Substraten (Landschaftspflegematerial und Heu) gestartet. Die Raumbelastung konnte dabei mit Landschaftspflegematerial bis auf 3 gesteigert werden. Beim Einsatz von Heu erfolgte eine weitere Steigerung der Raumbelastung bis auf 4. Der Einsatz der strukturreichen Substrate überlastete die Rührwerke, sodass dieser Versuchsteil nach 113 Tagen abgebrochen werden musste. Im Anschluss wurde mit einer Substratmischung aus Gras- und Maisilage (oTR-Verhältnis 1 : 1) versucht, den Nährstoffbedarf der anaeroben Biozönose zu decken.

In den Abbildungen 4.9 und 4.10 ist der Verlauf des Versuchs anhand der durchgeführten Analytik (organische Säuren, $\text{NH}_4\text{-N}$, Trockenrückstand und Glühverlust) aufgezeigt. Die Biogaserträge und die jeweilige Gasqualität sind in Tabelle 4.8 aufgeführt.

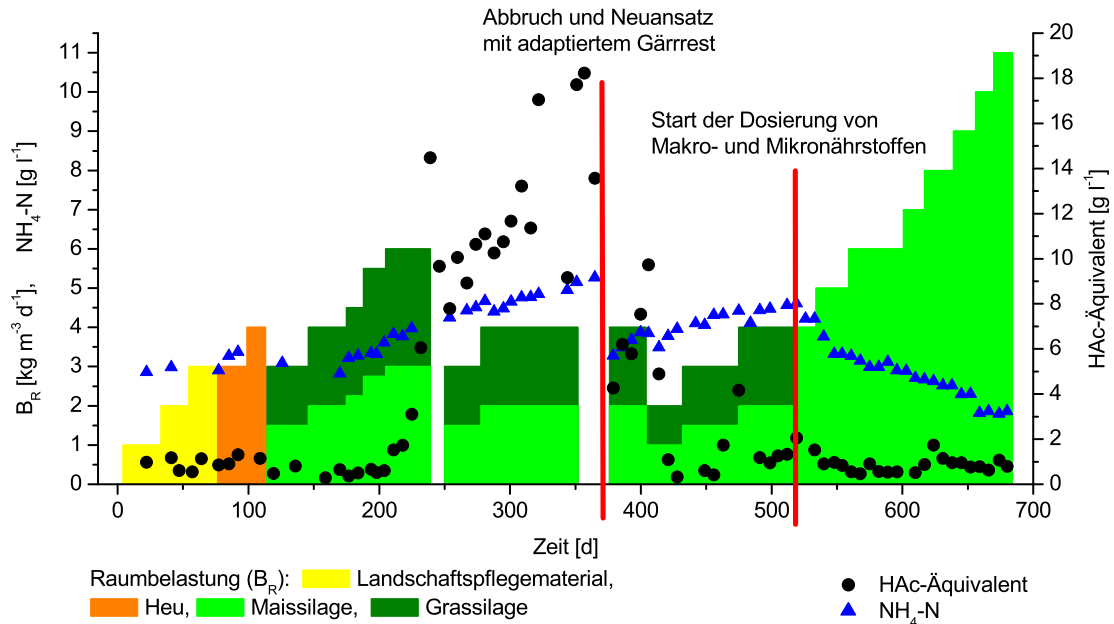


Abbildung 4.9.: Mesophile Vergärung im 45l-Reaktor. Entwicklung der Gehalte an organischen Säuren (HAc-Äquivalent) [g l^{-1}] und $\text{NH}_4\text{-N}$ [g l^{-1}] bei Steigerung der Raumbelastung und Prozessstabilisierung durch Nährstoffzugabe.

Die Abbauleistungen bei der Vergärung von Landschaftspflegematerial und Heu waren gut und das HAc-Äquivalent lag konstant unter $1,3 \text{ g l}^{-1}$. Der Ausfall des Rührwerkes erzwang die Umstellung auf die Vergärung von Mais- und Grassilage.

Bei der mesophilen Vergärung von Landschaftspflegematerial konnte ein maximaler oTR-Biogasertrag von $412 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$ erzielt werden. Die mesophile Vergärung von Heu erzielte einen oTR-Biogasertrag von $441 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$.

Der nachfolgende Versuchsteil wurde mit Mais- und Grassilage mit einem oTR-Mischungsverhältnis von 1 : 1 durchgeführt. Die Raumbelastung konnte bis auf 6 gesteigert werden, wobei es ab etwa Tag 200 bei Raumbelastung 6 zu einem starken Anstieg des HAc-Äquivalents kam. Die Akkumulation von organischen Säuren auf Gehalte von bis zu $14,5 \text{ g l}^{-1}$ machte einen Fütterungsstopp erforderlich. Daraufhin sank das HAc-Äquivalent bis auf 8 g l^{-1} ab. Die anschließende Fortführung der Fütterung mit Raumbelastung 3 und 4 führte zu einem erneuten Anstieg des HAc-Äquivalents.

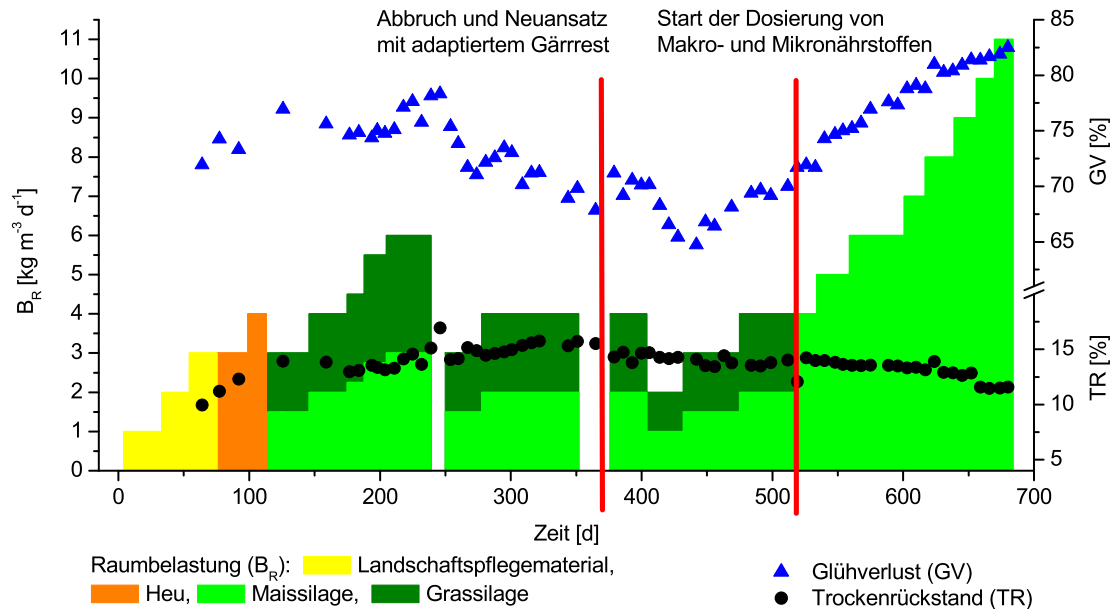


Abbildung 4.10.: Mesophile Vergärung im 45 l-Reaktor. Entwicklung des Trockenrückstandes [%] und Glühverlustes [%] bei Steigerung der Raumbelastung und Prozessstabilisierung durch Nährstoffzugabe.

Der Prozess wurde unter starken Prozessstörungen weitergeführt und am Tag 352 abgebrochen.

Der Betrieb des mesophilen Fermenters mit Maissilage und Grassilage führte zwangsläufig zu einer Anpassung der Elementgehalte im Fermenter an die in Mais und Gras enthaltene Zusammensetzung. Diese Auswaschung erfolgte langsam und konnte erst noch den Bedarf der anaeroben Biozönose decken. Dies erklärt, dass die zu Beginn des Versuches erreichten Raumbelastungen von bis zu 5,5 zum späteren Zeitpunkt (ab Tag 250) nicht mehr unter stabilem Prozessverlauf erzielt werden konnten.

Am Tag 376 erfolgte ein Neuansatz mit adaptiertem Gärrest einer NawaRo-Anlage. Der Prozess konnte mit Mais- und Grassilage bis auf eine Raumbelastung von 4 gesteigert werden. Bei Raumbelastung 4 lag das HAc-Äquivalent bei unter $1,5 \text{ g l}^{-1}$.

Am Tag 519 (140 Tage nach Neuansatz) bei zu erwartendem Eintreten einer Nährstoffmangelsituation, wurde der Betrieb des Fermenters auf eine Monovergärung von Maissilage mit zusätzlichem Ausgleich von Makro- und Mikronährstoffen umgestellt. Die Nährstoffdosierung enthielt Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kupfer, Molybdän, Kobalt und Selen.

Tabelle 4.8.: Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] und CH_4 -Gehalt [Vol.-%] der kontinuierlichen, mesophilen Vergärung im 45 l-Reaktor bei unterschiedlichen Substratmischungen und Raumbelastungen.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Raumbelastung [$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$] | oTR-Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] | CH_4 -Gehalt [Vol.-%] |
|--|--|---|-----------------------------------|
| Landschaftspflegematerial, mono | 1 | 412 | 53,6 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 2 | 335 | 53,1 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 3 | 391 | 52,6 |
| Heu, mono | 3 | 441 | 54,6 |
| Heu, mono | 4 | 378 | 54,5 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 615 | 50 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 557 | 53,6 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4,5 | 600 | 53 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 5,5 | 578 | 53,3 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 6 | 512 | 53,9 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 607 | 53,1 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 606 | 54,9 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 448 | 43,2 |
| <i>Abbruch und Neuansatz mit adaptiertem Gärrest</i> | | | |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 551 | 51,4 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 2 | 702 | 55 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 3 | 634 | 56,3 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 4 | 598 | 55,8 |
| Maissilage + Nährstoffe | 4 | 707 | 51,4 |
| Maissilage + Nährstoffe | 5 | 739 | 52,7 |
| Maissilage + Nährstoffe | 6 | 740 | 53,2 |
| Maissilage + Nährstoffe | 7 | 736 | 53,5 |
| Maissilage + Nährstoffe | 8 | 758 | 53,5 |
| Maissilage + Nährstoffe | 9 | 693 | 54,3 |
| Maissilage + Nährstoffe | 10 | 669 | 53,3 |
| Maissilage + Nährstoffe | 11 | 665 | 52 |

Unter Ausgleich der Nährstoffmangelsituation konnte die Raumbelastung unter stabilem Prozessverlauf bis auf 11 gesteigert werden. Eine Prozessstörung war bis zum Versuchsende nicht festzustellen.

Der oTR-Biogasertrag bei mesophiler Vergärung von Mais- und Grassilage (1 : 1) lag bei ungestörtem Prozess bei bis zu $634\text{ l}_N\text{ kg}^{-1}$. Die höheren Biogaserträge von bis zu $702\text{ l}_N\text{ kg}^{-1}$ nach Neuansatz des Fermenters sind auf den Abbau von organischen Säuren zurückzuführen, die durch vorherige Prozessstörungen aufkonzentriert wurden (vgl. Abbildung 4.9). Bei Prozessstörungen sank der Biogasertrag bis auf $448\text{ l}_N\text{ kg}^{-1}$.

Die Monovergärung von Maissilage mit Zusatz von Makro- und Mikronährstoffen erzielte hohe oTR-Biogaserträge von bis zu $758\text{ l}_N\text{ kg}^{-1}$. Der Prozess verlief dabei bis zum Versuchsende, bei Raumbelastung 11, stabil mit einem HAC-Äquivalent von etwa 1 g l^{-1} .

Der Trockenrückstand lag zum Versuchsende, bei Monovergärung von Maissilage, um 12 - 13 %. Der Glühverlust stieg bis zum Versuchsende auf 83 %.

Die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen lagen bei mesophiler Vergärung von Mais- und Grassilage (1 : 1) bei etwa 5 g l^{-1} . Nach Umstellung auf Monovergärung von Maissilage sank die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen bis zum Versuchsende auf 2 g l^{-1} .

Die erzielte Raumbelastung von 11 ist vermutlich noch steigerbar. Besonders unter Praxisbedingungen bei einer vergleichmäßigten Beschickung, besteht sicher noch Potential.

4.2.5. Mesophil vs. thermophil

Die in den vorherigen Kapiteln dargestellten Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche werden in diesem Kapitel bezüglich der Unterschiede zwischen der thermophilen und der mesophilen Betriebsweise ausgewertet.

In Tabelle 4.9 sind die maximalen oTR-Biogaserträge und Gasqualitäten bei der kontinuierlichen Vergärung von unterschiedlichen Substraten aufgeführt. Die dargestellten Biogaserträge beziehen sich auf einen weitgehend ungestörten Betrieb mit stabilem Biogasertrag. Aufgrund der langen Versuchsdauer war es bei Mais- und Grassilage nicht möglich, alle Versuchsteile mit Substrat der selben Charge durchzuführen. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, stammen die in Tabelle 4.9 aufgeführten Biogaserträge aus Zeiträumen, in denen Material der selben Charge verwendet wurde.

Bei den Ergebnissen für die Vergärung von Heu ist zu beachten, dass die thermophile Versuchsdurchführung durch Rührwerksprobleme gestört wurde und es daher zu einer Hemmung des Abbaus kam. Die tatsächlichen Biogaserträge für die thermophile Vergärung von Heu dürften daher etwas höher liegen (vgl. Kapitel 4.1).

Tabelle 4.9.: Vergleich von oTR-Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] und CH_4 -Gehalt [Vol.-%] bei der kontinuierlichen Vergärung verschiedener Substrate und Substratmischungen unter thermophiler und mesophiler Prozessführung.

¹ Die kontinuierliche, thermophile Vergärung von Heu wurde durch Rührwerksprobleme gestört, sodass der tatsächliche Biogasertrag etwas höher liegen dürfte.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | oTR-Biogasertrag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] | | CH ₄ -Gehalt [Vol.-%] | |
|---------------------------------------|--|----------|----------------------------------|----------|
| | thermophil | mesophil | thermophil | mesophil |
| Maissilage, mono | 853 | 758 | 52 | 53,5 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 810 | 719 | 52,6 | 51,5 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | 765 | 606 | 51,5 | 54,9 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | 690 | 518 | 50,4 | 51,2 |
| Landschaftspflegematerial, mono | 496 | 412 | 53 | 53,6 |
| Heu, mono ¹ | 470 | 441 | 55,3 | 54,6 |

Tabelle 4.10 zeigt die prozentualen Unterschiede im Biogas- und CH_4 -Ertrag bei kontinuierlicher Vergärung im Vergleich zwischen thermophiler und mesophiler Prozessführung. Abhängig vom Substrat erzielt die thermophile Vergärung 12,5 bis 33,2 % mehr Biogas, bezogen auf den oTR-Gehalt. Die Differenz von 6,6 % bei der Vergärung von Heu fällt vermutlich aufgrund der Probleme bei der Durchmischung geringer aus.

Auffällig ist der große Unterschied der Differenzen mit 12,5 bzw. bis 12,7 % bei der Vergärung von Mais (Monovergärung bzw. mit Zumischung von Rinderfestmist) und 20,4 bis 33,2 % bei der Vergärung von Landschaftspflegematerial bzw. Grassilage. Die strukturreichen Substrate mit relativ hohen Anteilen an Cellulose erzielten unter thermophiler Prozessführung deutlich höhere Biogaserträge. Bei leichtabbaubaren Substraten wie Maissilage fällt der Unterschied geringer aus. Es ist zu beachten, dass bei thermophiler Vergärung von Grassilage die Gefahr einer Hemmung des Prozesses durch erhöhte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte und damit einhergehender Ammoniakhemmung besteht. Die Mischung von Mais- und Grassilage im Verhältnis 1 : 1 erzielt bei der thermophilen Vergärung einen um 26,2 % höheren Biogasertrag und liegt damit zwischen den Ergebnissen der Einzelsubstrate.

Der Mehrertrag unter thermophiler Prozessführung ist vermutlich durch den schnelleren Abbau im Vergleich zur mesophilen Betriebsweise begründet (vgl. Kapitel 4.1). Bei volldurchmischten Fermentern wird immer ein Teil un- bzw. teilvergorenes Material ausgetragen. Durch den schnelleren Abbau bei thermophiler Betriebsweise ist dieses Material bereits weiter abgebaut und der Verlust durch den Austrag von teilvergorenem Material ist geringer. Somit wird das Biogaspotential des Substrates besser

Tabelle 4.10.: Unterschiede im Biogas- und CH₄-Ertrag [l_N kg⁻¹] zwischen thermophiler und mesophiler Prozessführung bei der kontinuierlichen Vergärung verschiedener Substrate und Substratmischungen. Es ist jeweils der prozentuale Mehr- oder Minderertrag der thermophilen Versuche im Vergleich zu den mesophilen dargestellt.

¹ Die kontinuierliche, thermophile Vergärung von Heu wurde durch Rührwerksprobleme gestört, sodass der tatsächliche Ertrag etwas höher liegen dürfte.

| Substrat/e und Mischungsverhältnis | Differenz therm. zu meso. [%] | |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | Biogasertrag | CH ₄ -Ertrag |
| Maissilage, mono | + 12,5 | + 9,4 |
| Maissilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | + 12,7 | + 15,1 |
| Maissilage + Grassilage, 1 : 1 | + 26,2 | + 18,4 |
| Grassilage + Rinderfestmist, 8 : 1 | + 33,2 | + 31,2 |
| Landschaftspflegematerial, mono | + 20,4 | + 19 |
| Heu, mono ¹ | + 6,6 | + 7,9 |

ausgenutzt. Hinzu kommt, dass bei den mesophilen Batchversuchen lange Zeiträume für einen weitgehenden Abbau der rohfaserreichen Substrate nötig waren. Bei hoher Raumbelastung reicht die Verweilzeit unter Umständen nicht aus für den weitgehenden Abbau rohfaserreicher Substrate unter mesophilen Bedingungen.

Unter den Versuchsbedingungen mit arbeitstäglicher Fütterung und erhöhter Belastung über die Wochenenden (vgl. Kapitel 3.4) erwies sich die thermophile Betriebsweise als deutlich stabiler. Die mesophile Monovergärung von Maissilage konnte lediglich über einen kurzen Zeitraum und bis maximal Raumbelastung 5 durchgeführt werden. Der thermophile Vergleichsversuch ließ sich bis Raumbelastung 9 steigern und wies dabei einen im Vergleich stabileren Prozessverlauf auf. Beide Versuche mussten jedoch nach Austrag des Impfsubstrates und zunehmender Annäherung der Elementzusammensetzung im Fermenter an die Gehalte in Mais, abgebrochen werden.

Nach Weiterführung der Versuche mit Zudosierung von Rinderfestmist stabilisierte sich sowohl der thermophile als auch der mesophile Prozess. Auch bei dieser Prozessführung erwies sich der thermophile Versuch als robuster und stabilisierte sich nach Steigerungen der Raumbelastung schneller. Der mesophile Ansatz reagierte auf Steigerungen der Raumbelastung meist mit vorübergehenden Prozessstörungen, die sich durch steigende HAC-Äquivalente bemerkbar machten.

Die kontinuierliche Trockenvergärung von Maissilage und Rinderfestmist (oTR-Mischungsverhältnis 8 : 1) konnte unter den Versuchsbedingungen bei thermophiler Prozessführung bis auf 14,63 und unter mesophilen Bedingungen bis auf 8,44 gesteigert

werden, ohne dass Prozessstörungen auftraten. Die Raumbelastung von 8,44 wurde im mesophilen Versuch zweimal überschritten, wodurch es jeweils schnell zu Prozessstörungen kam. Unter den Versuchsbedingungen ist dies vermutlich die höchstmögliche Raumbelastung bei mesophiler Betriebsweise. Bei der thermophilen Variante waren deutlich höhere Raumbelastungen realisierbar.

Der abrupte Substratwechsel von Mais- auf Grassilage unter Beibehaltung der Rinderfestmistdosierung konnte unter thermophilen Bedingungen problemlos durchgeführt werden. Erst nachdem der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt deutlich angestiegen war und damit eine Ammoniakhemmung auftrat, kam es zu Prozessstörungen. Der mesophile Fermenter reagierte deutlich empfindlicher auf die Substratumstellung und es kam sofort zu einem Anstieg des HAc-Äquivalentes. Diese Beobachtung könnte auf eine schnellere Adaptionsfähigkeit der thermophilen Biozönose bei der Substratumstellung hinweisen. Zur Klärung müssten weitere Untersuchungen folgen.

In den 45 l-Fermentern wurden Versuche zur gemeinsamen Vergärung von Mais- und Grassilage durchgeführt. Durch diese Substratmischung konnte keine ausreichende Nährstoffversorgung der anaeroben Biozönose gewährleistet werden, sodass der Prozess nach jeweils etwa 350 Tagen abgebrochen werden musste. Der thermophile Prozess erwies sich wiederum als etwas stabiler als der mesophile Vergleichsansatz.

Im Vergleich zur mesophilen Monovergärung von Maissilage konnte durch den Einsatz von Grassilage und den dadurch erhöhten Ammoniumgehalt der biologische Prozess etwas abgepuffert werden. Besonders bei der Stoßbelastung durch die nur einmal arbeitstägliche Fütterung, konnte der Prozess so stabilisiert werden.

Bei der thermophilen Vergärung von Mais- und Grassilage stieg der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt auf knapp 4 g l^{-1} und barg so die Gefahr der Ammoniakhemmung. Durch Reduzierung des Anteils an Grassilage konnte der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt stabilisiert werden.

Nach Neuansatz der Fermenter wiederholte sich die Auswaschung der für den anaeroben Abbau notwendigen Nährstoffe. Der Nährstoffgehalt des thermophilen Fermenters war nach etwa 150 Tagen so niedrig, dass der Prozess nicht einmal bei Raumbelastung 2 stabil weitergeführt werden konnte. Beim mesophilen Prozess wurde dem drohenden Nährstoffmangel durch die Zudosierung von Makro- und Mikronährstoffen entgegen gewirkt. Mit Ausgleich der Mangelsituation konnte der Prozess bis Versuchsende auf Raumbelastung 11 gesteigert werden. Der Versuch wurde mit hoher Raumbelastung über einen Zeitraum von über 250 Tagen betrieben, ohne dass Prozessstörungen auftraten. Der CH_4 -Gehalt unterscheidet sich zwischen den thermophilen und mesophilen Varianten nicht erheblich. Mit Ausnahme der Versuche mit Heu sowie Maissilage plus Rinderfestmist liegt er unter mesophiler Prozessführung leicht höher.

Rinderfestmist enthält durch die intensive Tierfütterung erhöhte Gehalte an Makro- und Mikronährstoffen (vgl. Kapitel 2.4) und konnte damit den Bedarf der anaeroben Biozönose decken. Ob andere Wirtschaftsdünger ebenfalls für einen Ausgleich von Nährstoffmangelsituationen geeignet sind, wurde nicht untersucht. Eine ähnliche Wirkung ist zu vermuten.

Der energetische Aufwand für die Temperierung von NawaRo-Fermentern ist nach Ergebnissen von Lindorfer et al. (2006) und Langhans (2007) bei thermophiler Betriebsweise nicht zwangsläufig höher als bei mesophiler. Beide Autoren berichten von der Notwendigkeit des Kühlens, um den mesophilen Temperaturbereich nicht zu überschreiten. Dieser Effekt trete hauptsächlich bei großen NawaRo-Anlagen und hohen Raumbelastungen auf. Der thermophile Betrieb kann daher, abhängig von der Anlagensituation, neben den gezeigten höheren Biogaserträgen auch einen geringeren Eigenenergiebedarf aufweisen.

4.3. Vergleich Batch- und kontinuierliche Versuche

Die Biogas- und CH_4 -Erträge wurden sowohl durch Batchversuche, als auch durch kontinuierliche Versuche, bestimmt. Mit Batchversuchen lässt sich der maximal erzielbare Ertrag eines Substrates ermitteln. Dabei ist zu beachten, dass das Ergebnis bei Batchversuchen von der Versuchsdauer abhängt. Um den zeitlichen Aufwand zu begrenzen ist in der VDI-Richtlinie 4630 der Abbruchzeitpunkt definiert (vgl. Kapitel 3.3.1). Auch nach diesem Abbruchkriterium entsteht bis zum kompletten Abbau der anaerob verfügbaren Biomasse, weiter Biogas. Das tägliche Volumen würde sich dabei stetig verringern. In dieser Arbeit wurde daher zusätzlich mittels Kurvenanpassung an die Daten der Batchversuche, der maximale Ertrag bestimmt.

Für die untersuchten Substrate stehen daher bis zu drei Ergebnisse für den Biogas- und CH_4 -Ertrag zur Verfügung. Das Ergebnis der kontinuierlichen Versuche, das Ergebnis des Batchversuches nach VDI-Richtlinie 4630 und der extrapolierte Maximalertrag. Bei Heu, Landschaftspflegematerial und Grassilage wurden für alle diese Versuche Material der selben Charge verwendet, sodass sich die Ergebnisse vergleichen lassen.

Die Ergebnisse der thermophilen Batchversuche sind in Abbildungen 4.11 denen der entsprechenden kontinuierlichen Versuche gegenübergestellt. Abbildung 4.12 vergleicht die mesophilen Versuche. Da in den kontinuierlichen Versuchen Grassilage mit Zudosierung von Rinderfestmist vergoren wurde, ist der Biogasertrag rechnerisch unter Berücksichtigung des Rinderfestmistes ($450 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$) ermittelt worden.

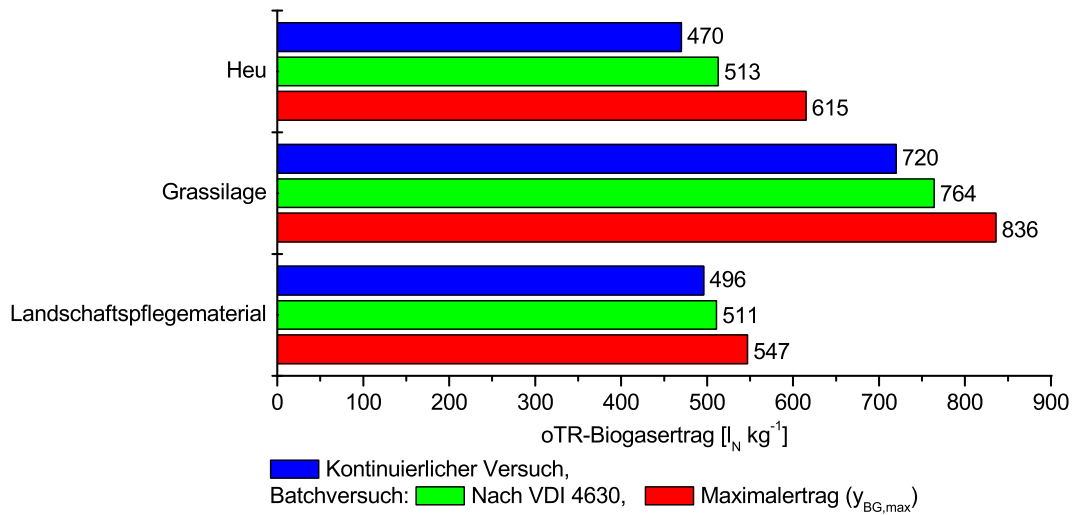


Abbildung 4.11.: Unterschiede im oTR-Biogasertag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] zwischen thermophilen Batch- und kontinuierlichen Versuchen. Ergebnisse der Batchversuche nach VDI-Richtlinie 4630 und Maximalertrag ($y_{BG,max}$). Das Ergebnis der kontinuierlichen Vergärung von Grassilage wurde rechnerisch unter Berücksichtigung des Biogasertags des Rinderfestmistes ($450 l_N \text{ kg}^{-1}$) bestimmt.

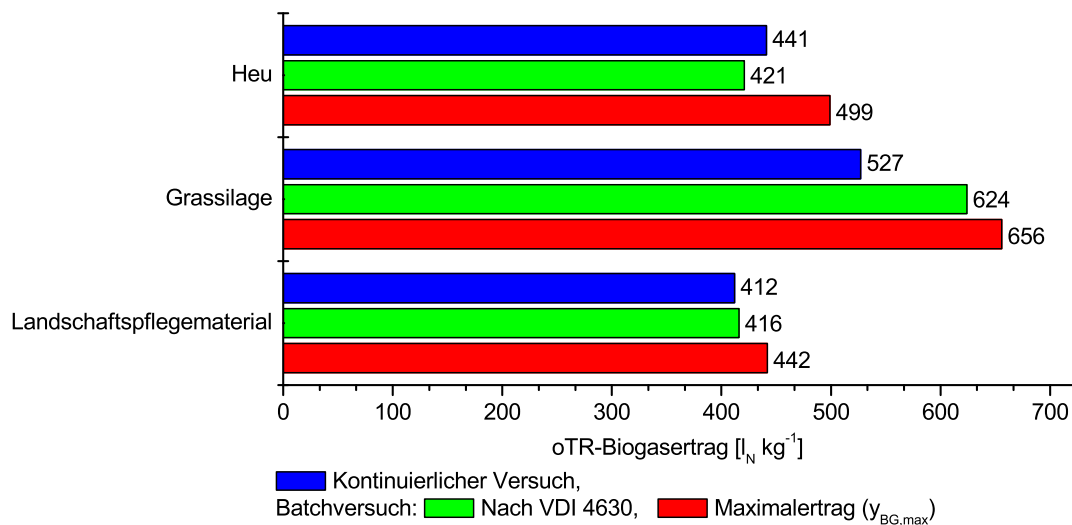


Abbildung 4.12.: Unterschiede im oTR-Biogasertag [$l_N \text{ kg}^{-1}$] zwischen mesophilen Batch- und kontinuierlichen Versuchen. Ergebnisse der Batchversuche nach VDI-Richtlinie 4630 und Maximalertrag ($y_{BG,max}$). Das Ergebnis der kontinuierlichen Vergärung von Grassilage wurde rechnerisch unter Berücksichtigung des Biogasertags des Rinderfestmistes ($450 l_N \text{ kg}^{-1}$) bestimmt.

Bei den thermophilen Varianten liegen die Ergebnisse nach VDI leicht über den Ergebnissen der kontinuierlichen Versuche. Die Differenzen betragen weniger als 10 %. Die Ergebnisse der kontinuierlichen, thermophilen Vergärung von Heu wurden durch Probleme bei der Durchmischung gestört, der Unterschied zwischen Batch- und kontinuierlichen Versuch wird daher tatsächlich etwas geringer sein.

Die Ergebnisse der mesophilen Versuche liegen ebenfalls dicht zusammen. Lediglich die kontinuierliche Vergärung von Grassilage erzielt mit 18 % deutlich weniger Biogas als der Batchversuch.

Die Batchversuche nach VDI-Richtlinie 4630 erzielen Biogaserträge, die meist leicht über den Erträgen der kontinuierlichen Versuche liegen. Diese Durchführung ist daher bei leichter Überschätzung gut geeignet, den tatsächlichen Bedingungen gerecht zu werden. Die durchgeführten Extrapolationen überschätzten den im Praxisbetrieb zu erzielenden Biogasertrag zum Teil erheblich.

4.4. Vergleich Trocken- und Nassfermentation

Die Literaturwerte für Biogaserträge schwanken erheblich. Dies liegt sowohl an Unterschieden in der Substratqualität als auch in der Versuchsdurchführung. Die in dieser Arbeit durch kontinuierliche Trockenfermentation erzielten Biogaserträge liegen alle im oder über dem Bereich vergleichbarer Literaturangaben für Nassfermentationsanlagen (Schattauer und Weiland, 2006a; KTBL, 2007). Durch kontinuierliche Trockenfermentation sind daher offensichtlich ähnlich hohe Biogaserträge, wie durch Nassfermentationsanlagen, zu erzielen.

Die erzielten Raumbelastungen von bis zu 14,63 liegen deutlich über den üblichen Werten für Nassvergärungsanlagen. Eder und Schulz (2007) empfehlen für Nassvergärungsanlagen maximale Raumbelastungen von 4. Die Ergebnisse des Biogasmessprogramms II (vTI, 2010) ermittelten für die untersuchten Nassfermentationsanlagen Raumbelastungen von unter 4. Die hohen Raumbelastungen der Trockenfermentation werden ebenfalls durch Erfahrungen aus Praxisanlagen bestätigt (Langhans, 2008; Caviziel und Gebauer, 2008). Die vom vTI (2010) untersuchten Trockenfermentationsanlagen erzielten Raumbelastungen von maximal 10. Es wird nochmals auf die lediglich arbeitstäglige Beschickung der Laborfermenter verwiesen. Durch diese Betriebsweise wurden die Fermenter deutlich stärker als unter Praxisbedingungen belastet. Umso beachtlicher ist die hohe Abbauleistung.

Nach den vorgestellten Ergebnissen dieser Arbeit ist bei kontinuierlicher Trockenfermentation eine im Vergleich zur Nassfermentation etwa vier- bis fünfmal so hohe

Faulraumausnutzung möglich. Damit verringern sich die benötigten Fermentervolumina im Vergleich zur Nassvergärung erheblich.

Bei Nassvergärungsverfahren ist die Raumbelastung und der Anlagendurchsatz z. T. durch die benötigte Verweilzeit limitiert. Die häufig wässrigen Substrate führen zu einer hohen hydraulischen Belastung bei gleichzeitig niedriger Raumbelastung. Nach Wellinger et al. (1991); Schattauer und Weiland (2006b) ist eine Verweilzeit von 20 Tagen ausreichend, um der anaeroben Biozönose die sichere Vermehrung zu ermöglichen (vgl. Tabelle 2.3). Eine Überlastung durch zu kurze Verweilzeiten tritt bei der Trockenfermentation erst bei sehr hohen Raumbelastungen auf. Durch die Vergärung von stapelbaren Substraten wird der Eintrag von Wasser minimiert, so kann auch bei hohen Raumbelastungen eine relativ lange Verweilzeit realisiert werden. Durch den Masseabbau wird die tatsächliche Verweilzeit nochmals erhöht. Rechnerisch wird bei der Monovergärung von Maissilage, bei einem angenommenen Masseabbau von 24 % (Reinhold, 2005a), erst ab einer Raumbelastung von etwa 22 eine tatsächliche Verweilzeit von 20 Tagen unterschritten.

In den durchgeführten Versuchen konnte bei hohen Raumbelastungen unter stabilen Prozessbedingungen, kein Einbruch der spezifischen Gasproduktion festgestellt werden. Schwankungen im Biogasertrag wurden hauptsächlich durch unterschiedliche Substratqualitäten verursacht. Zu Ertragseinbußen kam es erst bei offensichtlichen Prozessstörungen, die sich durch eine Akkumulation von organischen Säuren äußerten. Dies widerspricht der oft beschriebenen Abnahme der Biogasausbeute mit zunehmender Raumbelastung (Linke und Mähnert, 2005; Mähnert, 2007). Durch die Zugabe von Rinderfestmist bzw. Nährstofflösungen konnte der Bedarf der anaeroben Biozönose auch bei hohen Raumbelastungen gedeckt werden und so ein weitgehender Abbau erreicht werden.

4.5. Prozessanalytik

4.5.1. FOS / TAC

Der FOS / TAC ist eine auf Biogasanlagen gebräuchliche Form der Prozessüberwachung. Um den Einfluss der Durchführung (Dauer der pH-Konstanz) auf das Titrationsergebnis zu untersuchen, wurde exemplarisch der FOS / TAC einzelner Fermenterproben mit einem automatischen Titrator mehrfach bestimmt. Die Dauer der pH-Konstanz wurde zwischen 5 und 60 Sekunden variiert. Der zeitliche Aufwand der Titration lag zwischen 5 Minuten bei 5 Sekunden und 80 Minuten bei 60 Sekunden pH-Konstanz. Für

diese Untersuchung wurde eine Probe der thermophilen Trockenvergärung von Maissilage, eine Probe einer landwirtschaftlichen NawaRo-Nassfermentationsanlage und eine Probe des Nachgärers einer Rindergülle basierten Biogasanlage verwendet.

Die in Abbildung 4.13 dargestellten Ergebnisse zeigen die starke Abhängigkeit der Titrationsergebnisse von der Dauer der pH-Konstanz. Besonders bei nur kurzer Dauer der pH-Konstanz (5 bis 15 Sekunden) kommt es zu starken Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Durchführungen. Die Differenz zwischen den längeren Intervallen fällt geringer aus.

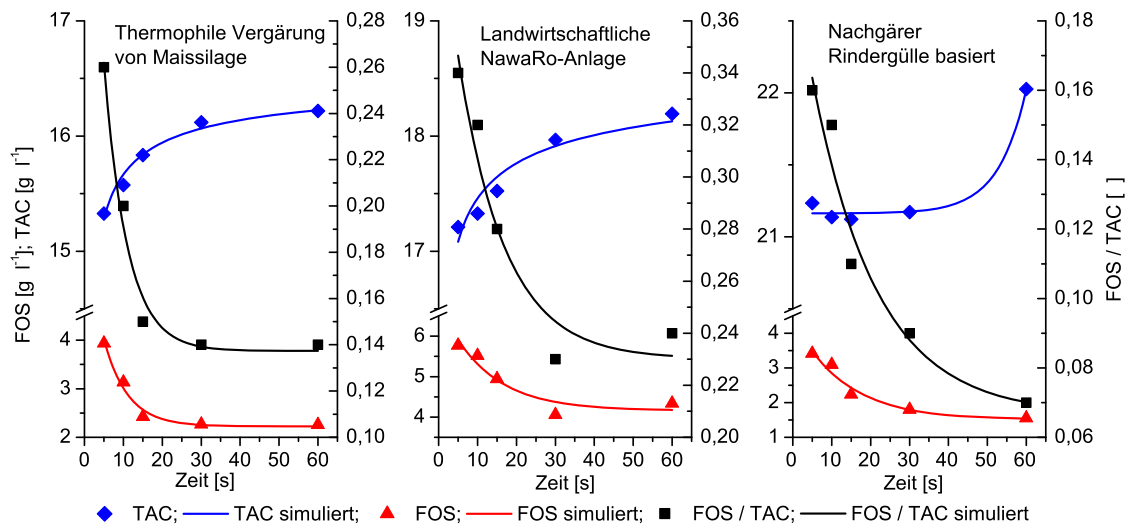


Abbildung 4.13.: Einfluss der Durchführung der FOS / TAC Analyse auf das Ergebnis. Bestimmung mittels automatischem Titrator unter Variation der Zeit für die pH-Konstanz der Titrationspunkte von 5 bis 60 Sekunden. Exemplarisch für drei unterschiedliche Anlagen.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Bestimmung des FOS / TAC in dieser Arbeit mit einem automatischen Titrator (TIM 840, Fa. Hach Lange GmbH) und einer pH-Konstanz von 15 Sekunden durchgeführt. Diese Durchführung ermöglicht vergleichbare Werte bei vertretbarem Zeitaufwand. Die Dauer einer Analyse mit 15 Sekunden pH-Konstanz lag meist unter 30 Minuten.

4.5.2. Vergleich unterschiedlicher Analysen

Die vier kontinuierlichen Versuche wurden intensiv analytisch überwacht. Die Entwicklung der Analysewerte der Prozessüberwachung über die Versuchszeiträume der einzelnen Versuche und die Korrelation der unterschiedlichen Analysen ist in den Abbil-

dungen 4.14 bis 4.17 dargestellt. Als Referenz wurde jeweils der Gehalt an organischen Säuren, ausgedrückt als HAc-Äquivalent, verwendet.

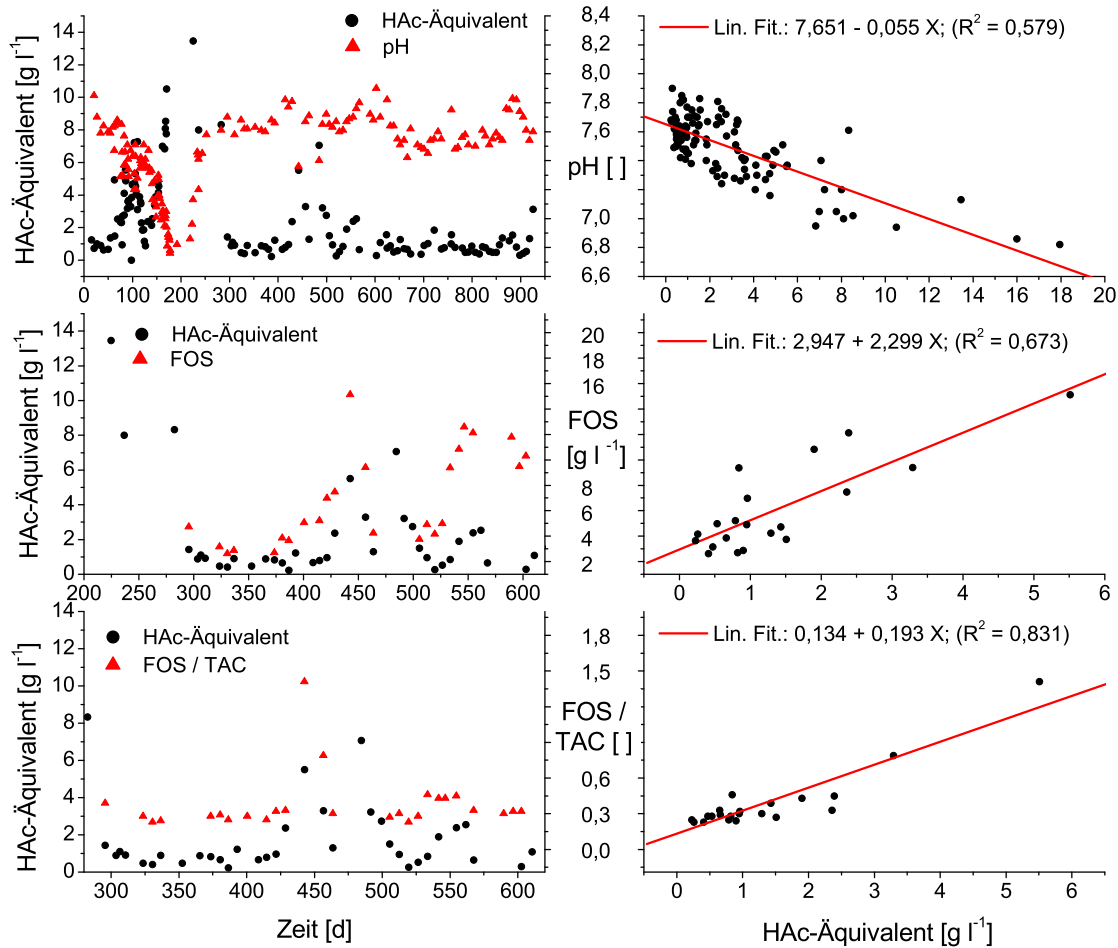


Abbildung 4.14.: Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur thermophilen Vergärung im 71-Fermenter. HAc-Äquivalent [g l⁻¹], FOS [g l⁻¹], FOS / TAC [] und pH [].

Für die einzelnen Versuche und Analysen stehen unterschiedlich große Datenmengen zur Verfügung, da der FOS / TAC nicht über den gesamten Versuchszeitraum bestimmt wurde. Für den FOS / TAC steht ein Vergleichszeitraum von bis zu 450 Tagen zur Verfügung, für den pH-Wert von bis zu 850 Tagen.

Beim thermophilen Versuch im 71-Fermenter (Abbildung 4.14), der am Anfang mit Maissilage als Monosubstrat und später mit Maissilage und Rinderfestmist betrieben wurde, besteht die höchste Korrelation zwischen dem FOS / TAC und dem HAc-Äquivalent. Der FOS zeichnet den Verlauf des HAc-Äquivalentes relativ gut nach.

Der pH-Wert ist mit dem HAC-Äquivalent zwar korreliert, die Schwankungsbreite liegt jedoch bei etwa 0,5 pH-Wert Schritten. Der pH-Werte ist daher für die Prozesskontrolle wenig geeignet.

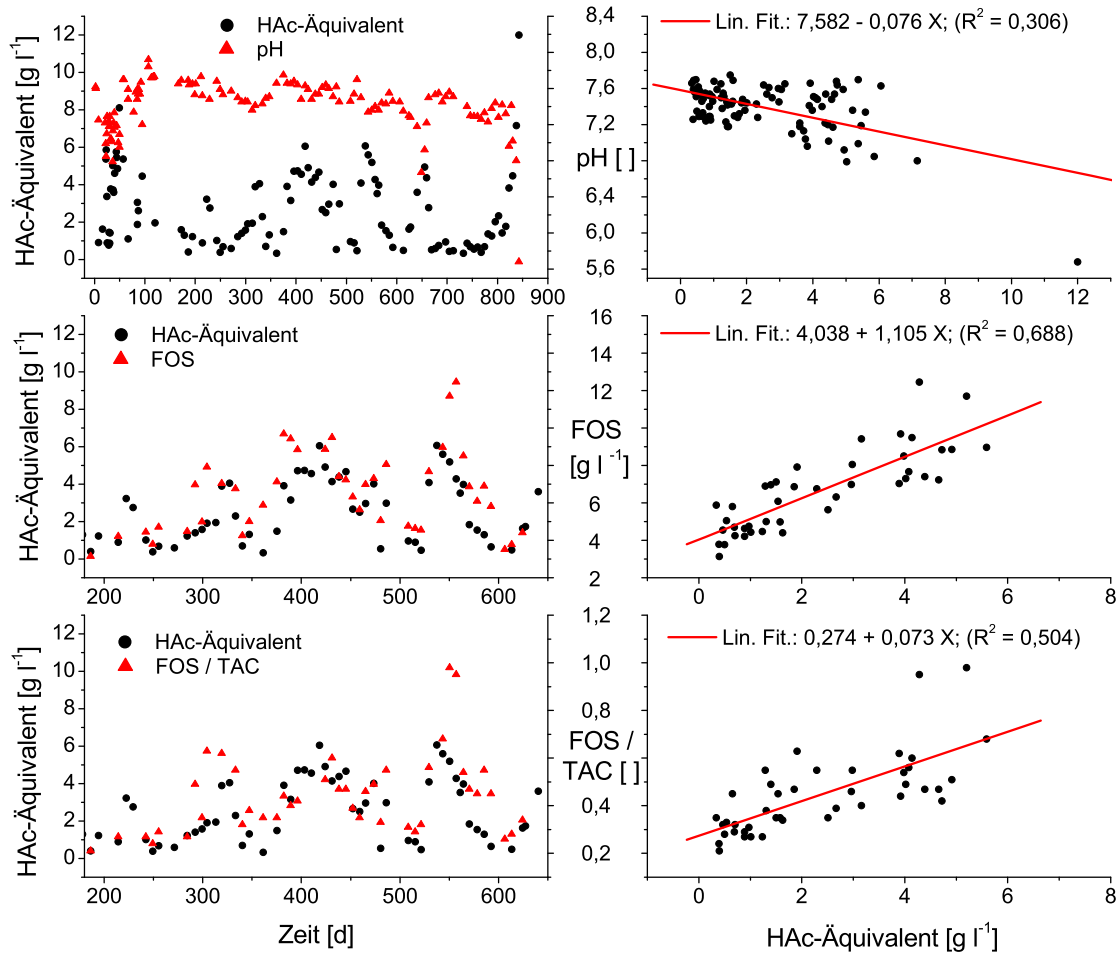


Abbildung 4.15.: Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur mesophilen Vergärung im 7l-Fermenter. HAC-Äquivalent [g l⁻¹], FOS [g l⁻¹], FOS / TAC [] und pH [].

Der mesophile Versuch im 7l-Fermenter (Abbildung 4.15) wies im Vergleich zu den übrigen Versuchen die höchsten Schwankungen im NH₄-N-Gehalt auf (vgl. Kapitel 4.2.2). Dadurch unterlag auch die Pufferkapazität Schwankungen, die sich auf den TAC und damit auf den FOS / TAC auswirkten. Bei diesem Versuch besteht daher die höchste Korrelation zwischen dem HAC-Äquivalent und dem FOS. Der FOS ist nicht in den Maßen abhängig von Schwankungen des NH₄-N-Gehaltes. Eine Korrelation zwischen pH-Wert und HAC-Äquivalent ist vorhanden. Für Aussagen über den Gehalt

an organischen Säuren im Fermenter ist der pH-Wert auch hier nicht geeignet.

Der thermophile Versuch im 45l-Fermenter (Abbildung 4.16) wies nur geringfügige Schwankungen im $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt auf. Die höchste Korrelation besteht daher wiederum zwischen dem FOS / TAC und dem HAc-Äquivalent. Eine Korrelation zwischen HAc-Äquivalent und pH-Wert ist kaum vorhanden.

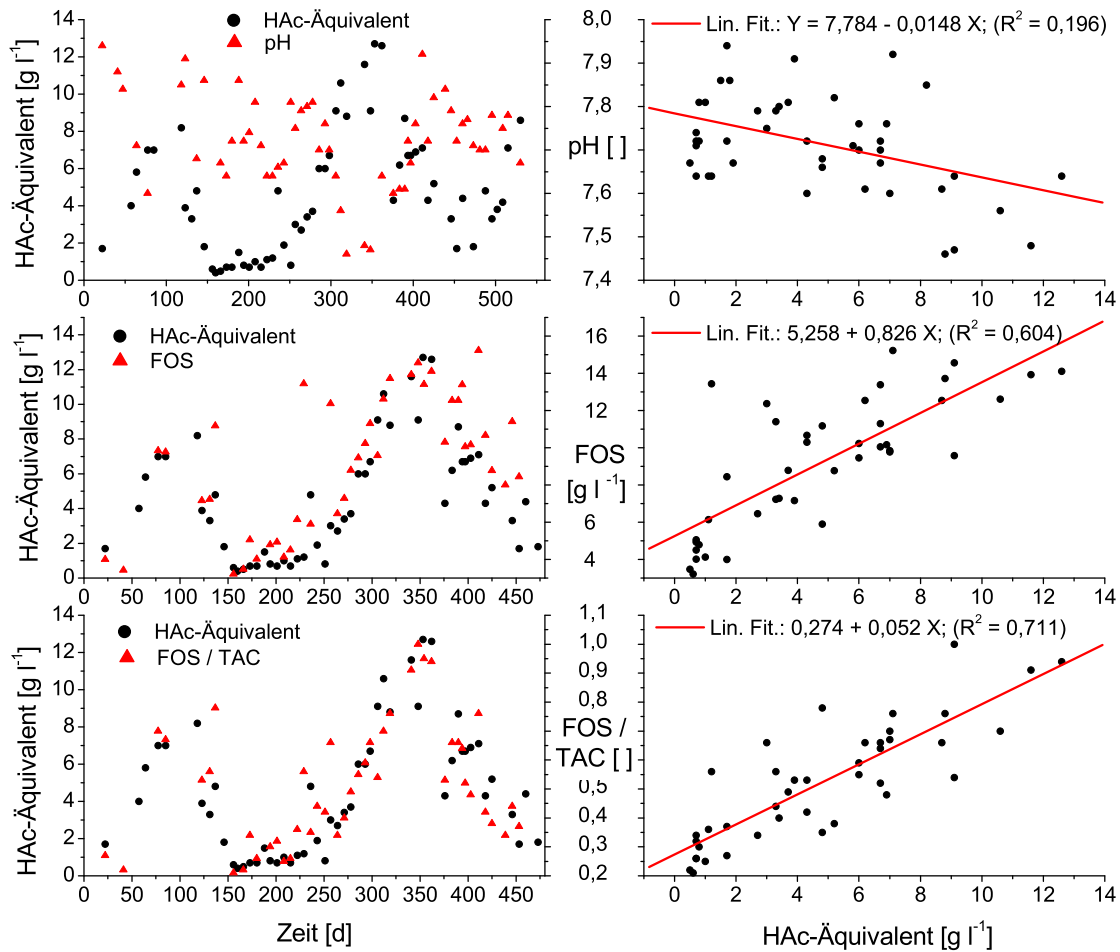


Abbildung 4.16.: Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur thermophilen Vergärung im 45l-Fermenter. HAc-Äquivalent [g l^{-1}], FOS [g l^{-1}], FOS / TAC [] und pH [].

Beim mesophilen Versuch im 45l-Fermenter (Abbildung 4.17) besteht sowohl eine hohe Korrelation zwischen HAc-Äquivalent und FOS / TAC, als auch zwischen HAc-Äquivalent und FOS. Ein linearer Zusammenhang zwischen pH-Wert und HAc-Äquivalent besteht nicht.

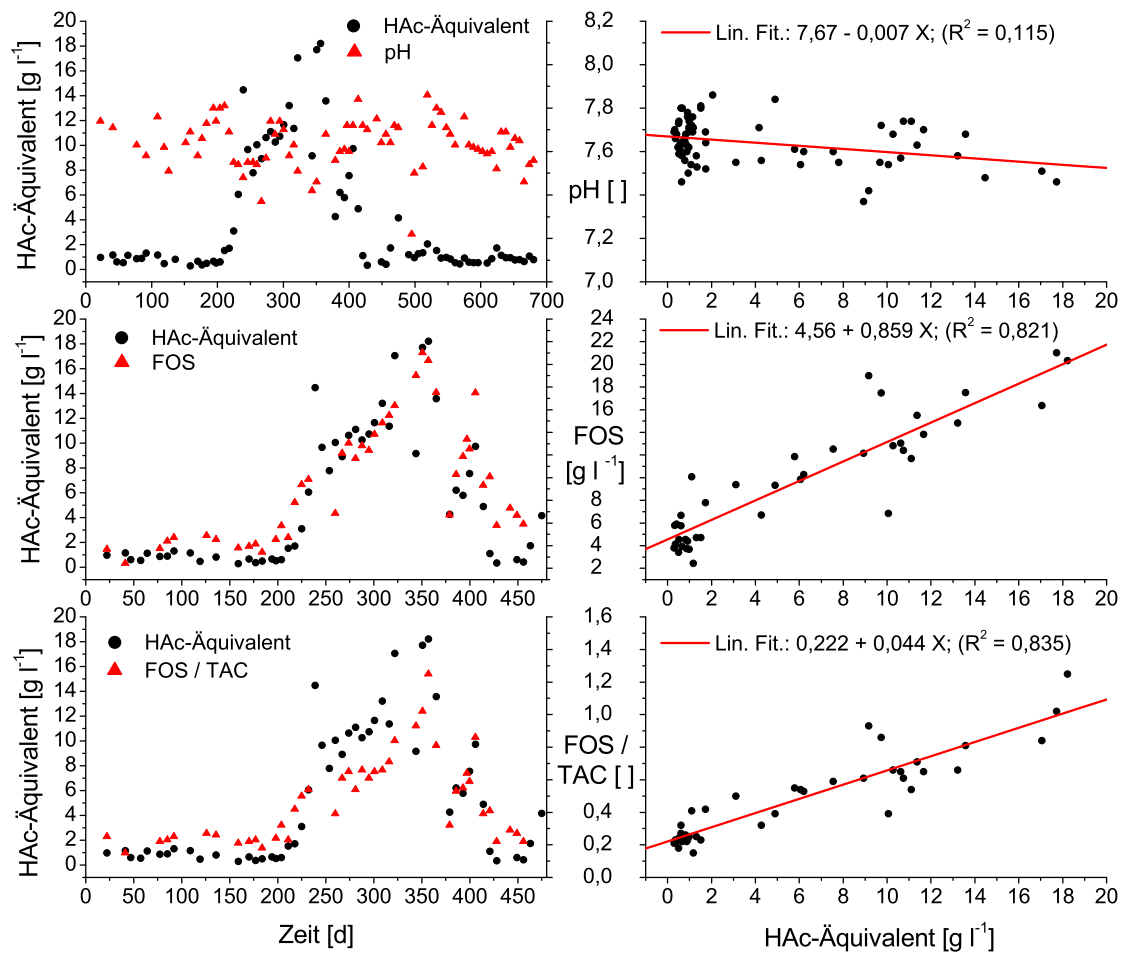


Abbildung 4.17.: Vergleich und Korrelation unterschiedlicher Analytik zur Prozessüberwachung am Beispiel des Versuchs zur mesophilen Vergärung im 45 l-Fermenter. HAc-Äquivalent [g l^{-1}], FOS [g l^{-1}], FOS / TAC [] und pH [].

In Abbildung 4.18 ist aus der gesamten Datenmenge der vier Versuche die Korrelation zwischen den einzelnen Analyseparametern dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen und schwankenden $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalte der einzelnen Versuche, besteht die höchste Korrelation zwischen HAc-Äquivalent und FOS.

Deutlich wird die unzureichende Korrelation zwischen dem pH-Wert und dem tatsächlichen Gehalt an organischen Säuren im Reaktor. Die Pufferreaktionen verhindern und überlagern den Einfluss des Säuregehaltes auf den pH-Wert. Eine alleinige Prozessüberwachung durch den pH-Wert ist daher nicht zu empfehlen.

Der FOS / TAC ist bei den durchgeführten Versuchen im Allgemeinen hoch korreliert mit dem HAc-Äquivalent. Dies gilt besonders bei Fermentern mit fester Substratmi-

schung. Ein Substratwechsel kann zu einer Veränderung der Pufferkapazität führen, diese verändert den TAC und damit den FOS / TAC. Zum Beispiel führt der Wechsel hin zu stickstoffreicheren Substraten zu einem Anstieg des TAC und damit bei gleichbleibenden Säuregehalten zu einem Absinken des FOS / TAC. Eine alleinige Beurteilung anhand des FOS / TAC würde den Zustand des Fermenters in diesem Fall falsch einschätzen.

Beim Einsatz schwankender Substratmischungen oder wechselnder Substrate ist die Verwendung des FOS zu bevorzugen. In jedem Fall sollte auch die Entwicklung der Einzelwerte des FOS / TAC betrachtet werden.

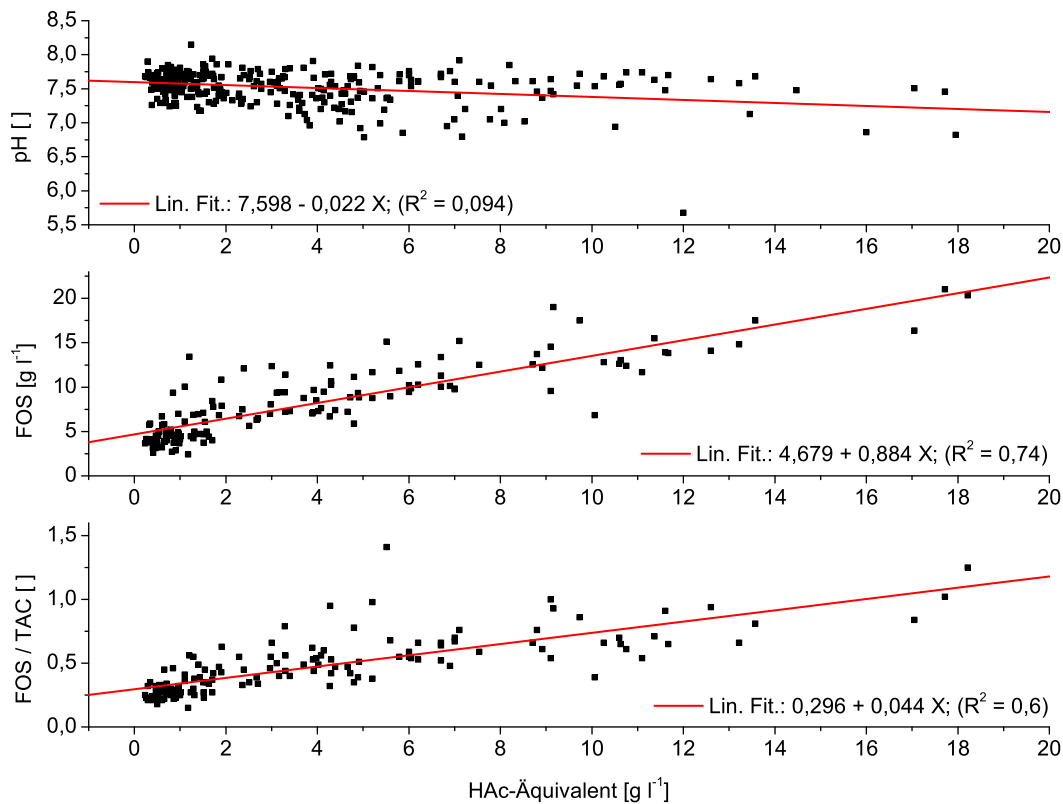


Abbildung 4.18.: Lineare Abhängigkeit von HAC-Äquivalent [g l⁻¹], pH [], FOS [g l⁻¹] und FOS / TAC []. Ergebnisse aller kontinuierlichen Versuche.

4.5.3. Eignung zur Früherkennung von Prozessstörungen

Um die Eignung der unterschiedlichen Analysen für eine Früherkennung von Prozessstörungen zu vergleichen, wurde aus den vier Versuchen je ein Zeitraum mit steigen-

den HAC-Äquivalenten genauer betrachtet. Untersucht wurden das HAC-Äquivalent, der Gehalt an Propionsäure, der FOS und der FOS / TAC. Als weiterer Parameter zur Detektion von Prozessstörungen wurde der H₂-Gehalt im Biogas betrachtet (vgl. Kapitel 2.3). Für die Versuche in den 7l-Fermentern standen die Gasqualitäten arbeitstäglich zur Verfügung. Bei den 45l-Fermentern wurde lediglich wöchentlich die Gasqualität bestimmt.

Der pH-Wert wurde aufgrund der bereits gezeigten geringen Eignung nicht verwendet. Die Biogasproduktion als Indikator für die Prozessstabilität konnte nicht betrachtet werden, da diese durch die lediglich arbeitstägliche Substratzugabe und Gasmessung relativ großen Schwankungen unterworfen war.

Der detaillierte Vergleich der Möglichkeiten zur Früherkennung von Prozessstörungen durch verschiedene Analysen ist in den Abbildungen 4.19 bis 4.22 dargestellt.

Der in Abbildung 4.19 dargestellte Zeitraum zeigt den thermophilen 7l-Fermenter bei einer Raumbelastung von 3,38 (Maissilage und Rinderfestmist). Am Tag 382 erfolgte, bei gleicher Raumbelastung, ein abrupter Substratwechsel zu Grassilage und Rinderfestmist. Am Tag 400 wurde die Raumbelastung massiv auf 6,75 (Grassilage und Rinderfestmist) erhöht. Aufgrund der Analysewerte musste am Tag 430 die Raumbelastung auf 2,25 (Maissilage und Rinderfestmist) reduziert werden.

Die beginnende Prozessstörung machte sich ab Tag 430 massiv am HAC-Äquivalent bemerkbar. Ein erster Anstieg des HAC-Äquivalents war bereits kurz nach der Substratumstellung (Tag 393) zu verzeichnen, deutlicher stieg an diesem Tag der Gehalt an Propionsäure an. In den folgenden 30 Tagen stabilisierte sich der Fermenter auf leicht erhöhtem Niveau. Erst die Steigerung der Raumbelastung und die steigenden NH₄-N-Gehalte durch die Grassilage führten zur Prozessstörung (vgl. Abbildung 4.3).

Der FOS / TAC in diesem Zeitraum lag bis Tag 415 unter 0,3. Am Tag 422 kam es zu einem leichten Anstieg auf 0,32, am Tag 442 dann zu einem starken Anstieg auf 1,41. Der Substratwechsel zu Grassilage und der sich dadurch allmählich erhöhende NH₄-N-Gehalt überdeckte durch einen Anstieg des TAC die Säureakkumulation im Fermenter.

Ein erster Anstieg des FOS ist bereits am Tag 382 zu verzeichnen, ein zweiter am Tag 393. Ab dem Tag 415 kommt es zu einem starken Anstieg des FOS. Die bevorstehende Prozessstörung kündigt sich durch diesen Anstieg des FOS an, der erste Anstieg lag in diesem Fall vor dem ersten Ansteigen des HAC-Äquivalentes. Deutlich wird der Vorteil des FOS gegenüber dem FOS / TAC bei sich verändernden NH₄-N-Gehalten. Bei alleiniger Betrachtung des FOS / TAC wäre die Prozessstörung lange unbemerkt geblieben, am FOS ist sie bereits Wochen vorher erkennbar geworden.

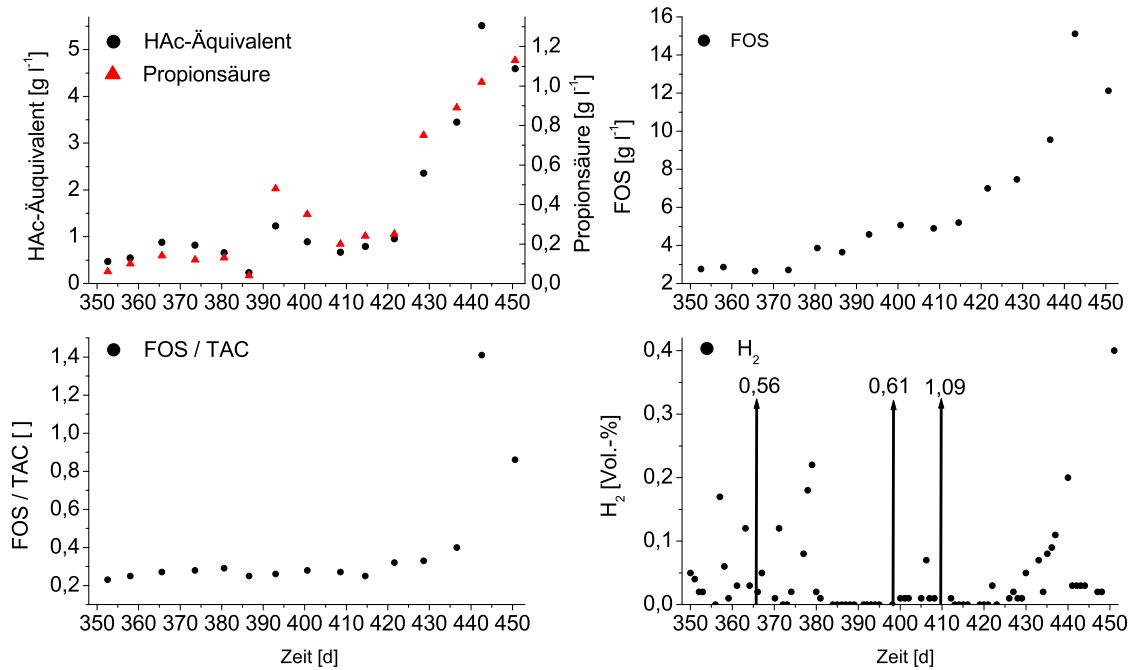


Abbildung 4.19.: Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Vergleich von HAC-Äquivalent $[\text{g l}^{-1}]$, Gehalt an Propionsäure $[\text{g l}^{-1}]$, H_2 -Konzentration [Vol.-%], FOS $[\text{g l}^{-1}]$ und FOS / TAC [] am Beispiel des thermophilen Versuchs im 7l-Fermenter.

Der Wasserstoffgehalt im Biogas schwankte zu Beginn des betrachteten Zeitraums zwischen 0 und 0,2 Vol.-%. Am Tag 366 steigt dieser auf 0,56 Vol.-% an und schwankt danach weiter auf niedrigerem Niveau. An den Tagen 398 und 409, kurz nach dem ersten Anstieg des HAC-Äquivalentes, steigt der Wasserstoffgehalt erneut stark auf 0,61 bzw. 1,09 Vol.-% an. Die plötzlichen Spitzen in der Wasserstoffkonzentration des Biogases kündigten die bevorstehende Prozessstörung an. Allerdings schwankte die Wasserstoffkonzentration bereits vor dem Anstieg des HAC-Äquivalentes, sodass eine Interpretation erschwert wird.

Der in Abbildung 4.20 dargestellte Zeitraum zeigt den mesophilen 7l-Fermenter bei einer Raumbelastung von 6,75 (Maissilage und Rinderfestmist). Am Tag 369 erfolgt ein Substratwechsel auf Grassilage und Rinderfestmist unter Beibehaltung der Raumbelastung. Nach 24 Tagen (Tag 393) wurde zurück auf Maissilage und Rinderfestmist gewechselt.

Der Substratwechsel hatte einen starken Anstieg des $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehaltes zur Folge (vgl. Abbildung 4.5). An die veränderten Milieubedingungen konnte sich die Biozönose nicht

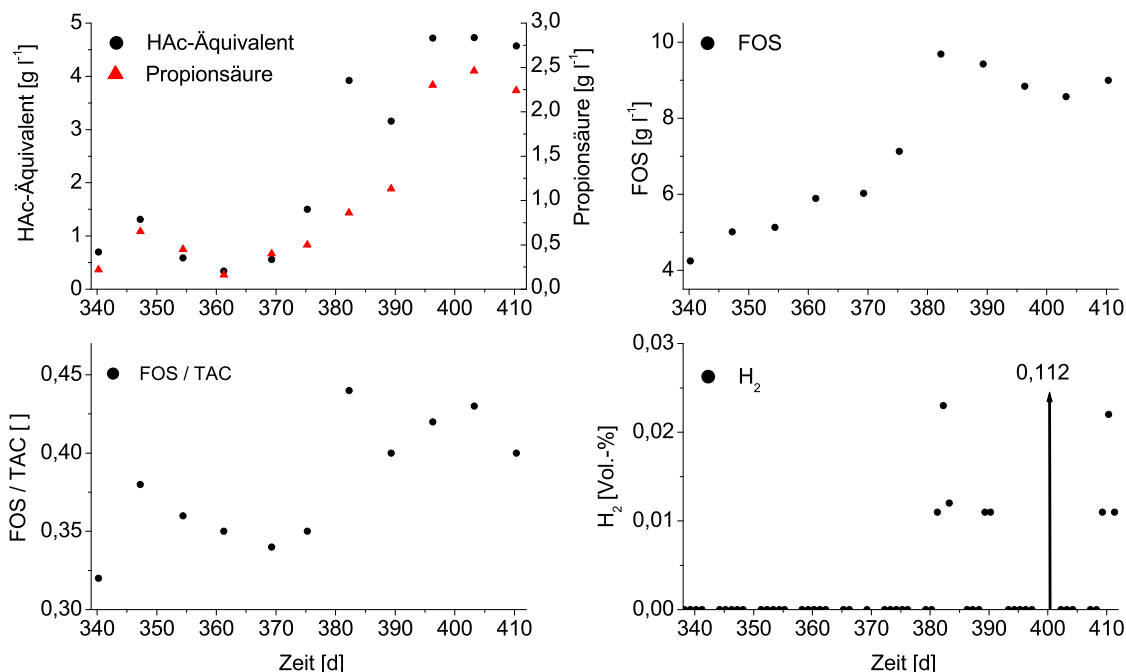


Abbildung 4.20.: Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Vergleich von HAC-Äquivalent [g l⁻¹], Gehalt an Propionsäure [g l⁻¹], H₂-Konzentration [Vol.-%], FOS [g l⁻¹] und FOS / TAC [] am Beispiel des mesophilen Versuchs im 7l-Fermenter.

schnell genug adaptieren und es kam zu einer Anreicherung von organischen Säuren. Nach erneutem Substratwechsel und dadurch verringerter Stickstofffracht, stabilisierte sich der Prozess wieder.

Ab Tag 375 stieg das HAC-Äquivalent und der Gehalt an Propionsäure kontinuierlich an. Zu einer Stabilisierung, auf hohem Niveau, kam es erst nach dem Substratwechsel zurück zu Maissilage (Tag 393).

Sowohl der FOS als auch der FOS / TAC zeichnen die beginnende Prozessstörung gut nach. Durch den FOS ist ein starker Anstieg am Tag 375 und ein noch stärkerer am Tag 382 zu erkennen. Am FOS / TAC ist der Anstieg der Gehalte an organischen Säuren deutlich am Tag 382 zu erkennen. Am Tag 375 kommt es nur zu einer leichten Erhöhung, da der Anstieg des NH₄-N-Gehaltes den TAC erhöht und die sich abzeichnende Prozessstörung verschleiert.

Zu Beginn des betrachteten Zeitraums war kein Wasserstoff im Biogas messbar. Ab Tag 381, kurz nach Umstellung auf Grassilage, war Wasserstoff im Biogas messbar und deutet auf die Störung des Prozesses hin.

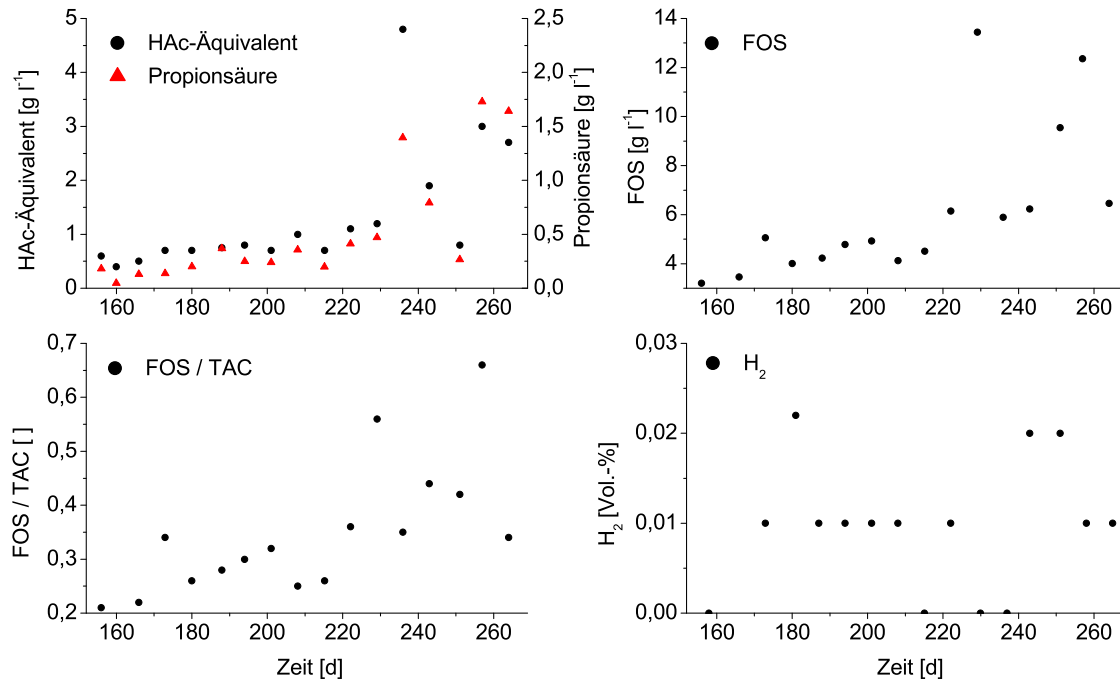


Abbildung 4.21.: Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Vergleich von HAC-Äquivalent [g l^{-1}], Gehalt an Propionsäure [g l^{-1}], H_2 -Konzentration [Vol.-%], FOS [g l^{-1}] und FOS / TAC [] am Beispiel des thermophilen Versuchs im 45 l-Fermenter.

Die Abbildung 4.21 zeigt die Analysewerte des thermophilen 45 l-Fermenters. Zu Beginn des betrachteten Zeitraums wurde dieser mit einer Raumbelastung von 2 betrieben. Die Raumbelastung bestand zu gleichen Teilen aus Mais- und Grassilage. Am Tag 166 wurde die Raumbelastung auf 3, am Tag 184 auf 3,5 und am Tag 201 auf 4 gesteigert.

Bis zum Tag 215 lag das HAC-Äquivalent unter 1 g l^{-1} . Nach den Erhöhungen der Raumbelastung kam es jeweils zu einem kurzzeitigen, leichten Anstieg des HAC-Äquivalentes sowie des Gehaltes an Propionsäure. An den Tagen 222 und 229 war ein leichter Anstieg des HAC-Äquivalentes zu verzeichnen, am Tag 236 ein starker. In den folgenden zwei Wochen reduzierte sich das HAC-Äquivalent wieder. Am Tag 257 kam es zu einem erneuten Anstieg. Durch den FOS und den FOS / TAC wäre die Prozessstörung jeweils durch einen leichten Anstieg am Tag 222 und durch einen starken Anstieg am Tag 229 erkennbar gewesen.

Die Wasserstoffgehalte im Biogas standen bei diesem Versuch lediglich wöchentlich zur Verfügung. Eine Spitze der Wasserstoffkonzentration war am Tag 181 zu verzeich-

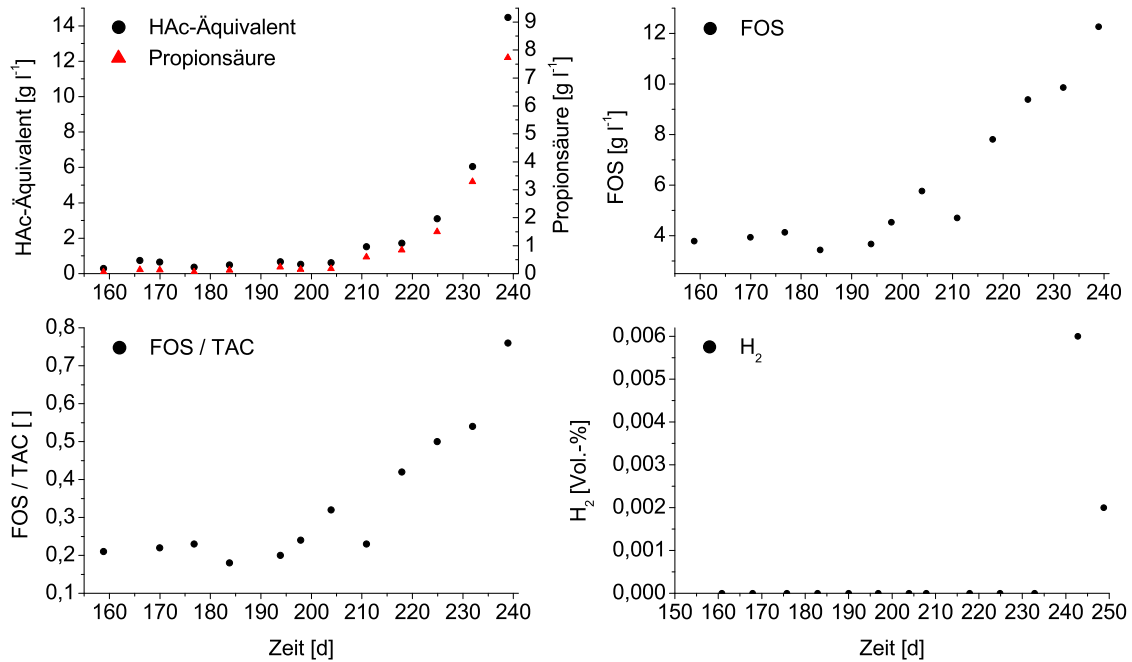


Abbildung 4.22.: Eignung unterschiedlicher Prozessanalytik zur frühzeitigen Erkennung von Prozessstörungen. Vergleich von HAC-Äquivalent [g l⁻¹], Gehalt an Propionsäure [g l⁻¹], H₂-Konzentration [Vol.-%], FOS [g l⁻¹] und FOS / TAC [] am Beispiel des mesophilen Versuchs im 45 l-Fermenter.

nen, weitere an den Tagen 243 und 251. Zum Zeitpunkt der höchsten HAC-Äquivalente war kein Wasserstoff im Biogas messbar. Eine tägliche Bestimmung der Gehalte an Wasserstoff hätte die Prozessstörung sicher frühzeitiger und eindeutiger erkannt.

Abbildung 4.22 zeigt die Analysewerte des mesophilen 45 l-Fermenters. Der Fermenter wurde im betrachteten Zeitraum mit Mais- und Grassilage betrieben. Zu Beginn lag die Raumbelastung bei 4, am Tag 175 wurde diese auf 4,5, am Tag 188 auf 5,5 und am Tag 205 auf 6 erhöht. Ab Tag 211 stieg das HAC-Äquivalent kontinuierlich bis auf 14,5 g l⁻¹ (Tag 239) und machte einen Fütterungsstopp notwendig.

Der FOS und der FOS / TAC stiegen am Tag 204 an, der Wert der folgenden Woche lag wieder tiefer. Ab Tag 218 kam es zu einem deutlichen Anstieg, der die Prozessstörung deutlich machte.

Der Wasserstoffgehalt im Biogas des Versuchsabschnittes wurde nur wöchentlich bestimmt. Bis zum Tag 243 war kein Wasserstoff messbar, erst dann wäre die Prozessstörung anhand dieses Parameters erkennbar geworden. Eine tägliche oder besser mehrfach tägliche Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im Biogas hätte die Prozessstörung sicher frühzeitiger und eindeutiger erkannt.

4.6. Abbauleistungen von Praxisanlagen

4.6.1. Vergleich von Trockenfermentationsanlagen

Bei sechs Trockenfermentationsanlagen wurde der Gärrest beprobt und das darin enthaltene Restgaspotential bestimmt. Die Ergebnisse der Beprobung sind in Tabelle 4.11 dargestellt. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass das Gärrestpotential lediglich aus einer Stichprobe des Gärrestes bestimmt wurde. Diese Stichprobe wurde in Absprache mit dem Betreiber zu einem für die jeweilige Anlage repräsentativen Zeitpunkt gewonnen. Die Ergebnisse stehen daher nicht für das Jahresergebnis der Anlage, sondern beschreiben den Zustand bei Probenahme.

Die Gärreste der beiden kontinuierlich betriebenen Anlagen weisen einen Trockenrückstandsgehalt von etwa 12 bis 13 % auf und liegen deutlich unter dem der diskontinuierlichen Trockenfermentationsanlagen (15,6 - 19 %). Der bei den kontinuierlichen Praxisanlagen ermittelte Trockenrückstandsgehalt deckt sich mit dem der Versuchsfermenter (vgl. Kapitel 4.2). Der Glühverlust der untersuchten Anlagen liegt zwischen 77 und 86 %, verfahrensspezifische Unterschiede sind nicht festzustellen.

Das Gärrestpotential, bezogen auf die Frischmasse (FM) und auf den organischen Trockenrückstand (oTR), ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Bezogen auf die Frischmasse liegen, bis auf Anlage 4, alle untersuchten Anlagen im Bereich von 18 bis 35 l_N kg⁻¹. Anlage 4 liegt mit 75 l_N kg⁻¹ deutlich über den Übrigen.

Tabelle 4.11.: Charakterisierung der Gärreste der untersuchten Trockenfermentationsanlagen nach TR [%], GV [%], oTR [%], Gaspotential [l_N kg⁻¹], CH₄-Gehalt [Vol.-%] und Abbruchzeitpunkt [d] der Restgasbestimmung nach VDI 4630.

| Nr. | Gärrest | | | Restgaspotential [l _N kg ⁻¹] | | CH ₄ [Vol.-%] | Abbruch [d] |
|-----|---------|--------|---------|---|---------|-----------------------------|----------------|
| | TR [%] | GV [%] | oTR [%] | auf FM | auf oTR | | |
| 1 | 12,78 | 76,96 | 9,84 | 35 | 359 | 60,4 | 23,6 |
| 2 | 12,15 | 83,47 | 10,14 | 35 | 349 | 65,6 | 29,7 |
| 3 | 15,63 | 77,54 | 12,12 | 31 | 258 | 62,9 | 25,5 |
| 4 | 18,5 | 83,79 | 15,5 | 75 | 482 | 63,5 | 25,1 |
| 5 | 19,01 | 78,46 | 14,91 | 18 | 118 | 63 | 13,4 |
| 6 | 18,98 | 86,3 | 16,38 | 27 | 163 | 63 | 23,3 |

Die Summenkurven der Gärrestversuche (Abbildung 4.23) zeigen im Vergleich zur Vergärung der Inputsubstrate (vgl. Anhang) einen relativ langsamen Anstieg. Die leichtabbaubaren Komponenten waren offensichtlich schon in der Biogasanlage abgebaut worden. Dies wird auch am späten Abbruchkriterium nach VDI 4630 deutlich. Bei

den Gärresten dauert es 23 bis 30 Tage, bis die tägliche Gasbildung unter 1 % sinkt. Anlage 5 bildet hier eine Ausnahme, bei dieser Anlage sinkt die Gasbildung bereits am Tag 13 auf unter 1 %. Zum Vergleich: In den Batchversuchen mit Maissilage sank die Gasbildung nach 15 bis 20 Tagen auf unter 1 %.

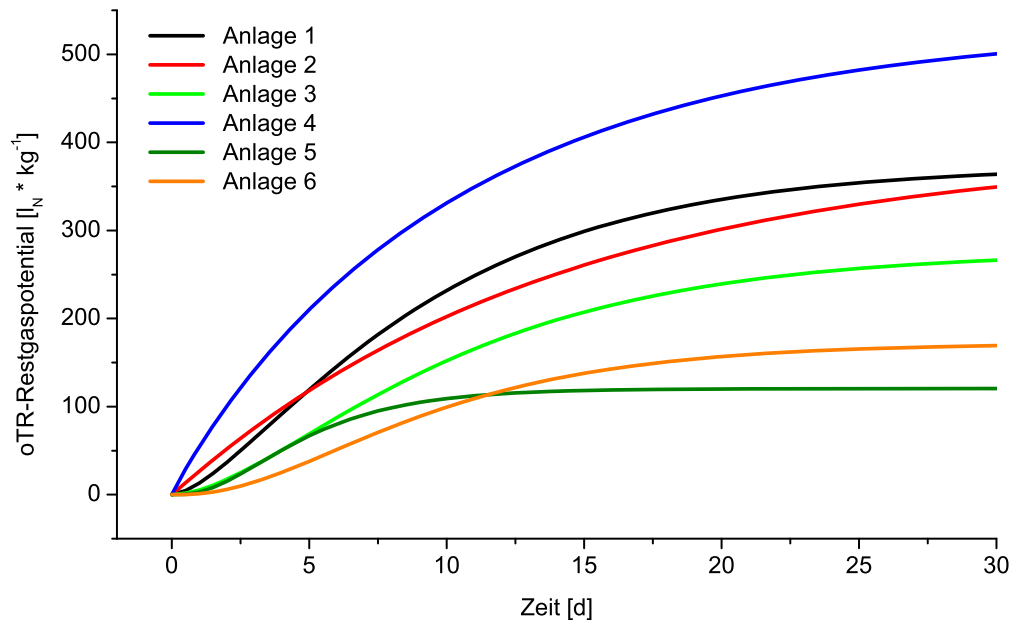


Abbildung 4.23.: Summenkurven der Batchversuche zur Bestimmung des Restgaspotentials $[l_N \text{ kg}^{-1}]$ der Gärreste, bezogen auf den oTR.

Das auf die Frischmasse bezogene Gärrestpotential steht für die Energiedichte der Gärreste. Das auf den oTR bezogene Gärrestpotential dagegen für die Abbaubarkeit der im Gärrest enthaltenen Organik. In Abbildung 4.24 sind beide Werte gegenübergestellt. Auffällig ist bei Anlage 5 und 6 das, sowohl auf den oTR als auch auf die FM bezogen, sehr geringe Restgaspotential. Die anaerob abbaubare Organik ist weitgehend abgebaut und die Energiedichte trotz des geringen Wassergehaltes ebenfalls gering. Der Versuch, das Gärrestpotential durch längere Verweilzeiten zu verringern, ist daher kaum sinnvoll.

Bei den kontinuierlichen Anlagen 1 und 2 dagegen enthält die Organik des Gärrestes noch relativ große anaerob abbaubare Anteile. Das geringe Gärrestpotential, bezogen auf die FM, ist lediglich durch den hohen Wasseranteil im Gärrest bestimmt. Bedingt durch die kontinuierliche Verfahrenstechnik kommt es zu einer starken Verflüssigung des Gärrestes von einem TR von etwa 33 % in den Inputsubstraten, auf etwa 12 bis 13 % im Gärrest.

Die Anlage 3 weist mit einem oTR-Restgaspotential von $258 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1}$ noch relevante Anteile von anaerob abbaubarer Organik im Gärrest auf. Auch auf die Frischmasse bezogen sind noch erhöhte Biogaspotenziale enthalten. Eine Optimierung der Prozessführung oder eine Verlängerung der Verweilzeit könnte den Abbaugrad voraussichtlich steigern und das Gärrestpotential auf vergleichbare Werte wie bei Anlage 5 und 6 senken.

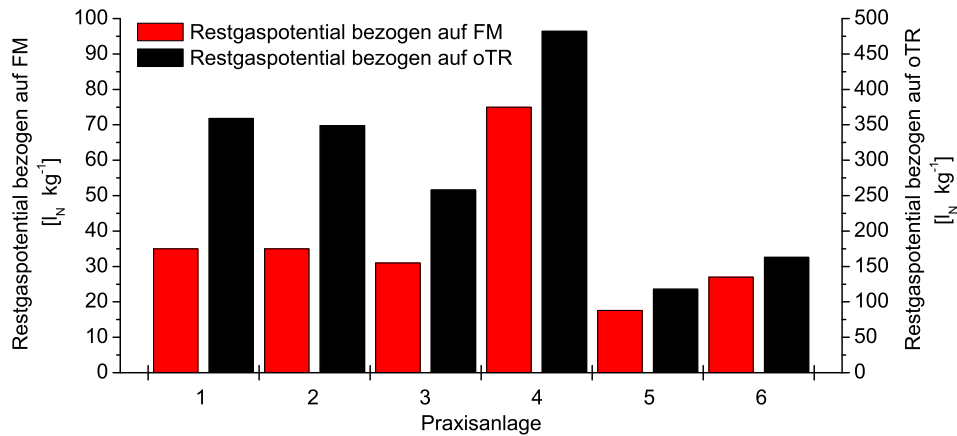


Abbildung 4.24.: Gärrestpotenziale [$\text{l}_N \text{ kg}^{-1}$] der untersuchten Trockenfermentationsanlagen. Vergleich des auf Frischmasse und des auf oTR bezogenen Gärrestpotentials.

Bei Anlage 4 gelangen große Mengen anaerob abbaubarer Organik in den Gärrest und werden nicht zu Biogas umgewandelt. Die Substratausnutzung ist unzureichend und eine Prozessoptimierung erforderlich. Verglichen mit Anlage 5 und 6 verbleibt etwa dreimal mehr Biogaspotential im Gärrest.

Die Masse an Gärrest ist abhängig von der Abbaubarkeit der Inputsubstrate, die Massereduktion ist bei leicht abbaubaren Substraten mit hohem Organikanteil, wie z. B. Getreide, am höchsten. Bei geringeren Anteilen an abbaubarer Organik sinkt die Massereduktion und bei wasserreichen Substraten wie Gülle, ist die Reduktion durch den Abbau zu vernachlässigen. In Tabelle 4.12 sind die Gärrestmengen und die jeweilige Massenreduktion der untersuchten Anlagen aufgeführt. Der Masseabbau liegt zwischen 20 und 27 % und damit in der Größenordnung, die auch von Reinhold (2009) genannt wird. Die Anlagen mit einem hohen Anteil an leichtabbaubarer Organik in der Substratmischung (1, 2 und 4) erzielen rechnerisch den höchsten Masseabbau. Bei den Anlagen mit großen Anteilen von Wirtschaftsdüngern in der Substratmischung fällt der Masseabbau aufgrund der hohen mineralischen Anteile geringer aus.

Das Verhältnis des Gärrestpotentials zum Biogaspotential der Inputsubstrate be-

Tabelle 4.12.: Gärrestmengen [Mg a^{-1}] und Massenreduktionen [%] der untersuchten Trockenfermentationsanlagen.

| Nr. | Inputsubstrate [Mg a^{-1}] | Gärrest [Mg a^{-1}] | Massereduktion [%] |
|-----|--|-----------------------------------|-----------------------|
| 1 | 16.000 | 11.897 | 25,6 |
| 2 | 17.000 | 12.467 | 26,7 |
| 3 | 5.600 | 4.425 | 21 |
| 4 | 15.750 | 11.741 | 25,5 |
| 5 | 17.000 | 13.482 | 20,7 |
| 6 | 10.500 | 8.302 | 20,9 |

schreibt deren Ausnutzung. In Tabelle 4.13 ist für die untersuchten Anlagen das Biogaspotential der eingesetzten Substrate und der im Gärrest verbleibende und damit nicht energetisch genutzte Anteil des Biogaspotentials aufgeführt. Die Ergebnisse liegen zwischen 8 und 29 %. Bei allen Anlagen, bis auf die Anlagen 4 und 5, beträgt das Gärrestpotential 13 bis 16 %, diese Anlagen nutzen die jeweiligen Inputsubstrate weitgehend aus. Anlage 5 weist mit 8 % Gärrestpotential einen fast vollständigen Nutzungsgrad auf. Bei Anlage 4 bleiben dagegen, bedingt durch den hohen spezifischen Gasertrag des Gärrestes, 29 % des Biogaspotentials ungenutzt. Die Berechnung der Nutzungsgrade wurde mit durchschnittlichen Werten nach KTBL (2007) durchgeführt. Bei Anlagen mit schlechter Abbauleistung (Anlage 4) wurde dadurch vermutlich die Gärrestmenge unterschätzt und das tatsächlich im Gärrest verbleibende Potential liegt noch etwas höher.

Tabelle 4.13.: Gärrestpotential [%] der untersuchten Trockenfermentationsanlagen.

| Nr. | Potential der Substrate [1000 m^3_N] | Gärrestpotential [1000 m^3_N] | Gärrestpotential [%] |
|-----|---|--|-------------------------|
| 1 | 3.108 | 419 | 13,5 |
| 2 | 3.434 | 441 | 12,8 |
| 3 | 895 | 138 | 15,5 |
| 4 | 3.045 | 877 | 28,8 |
| 5 | 2.848 | 209 | 8,3 |
| 6 | 1.722 | 222 | 12,9 |

Die untersuchten Trockenfermentationsanlagen arbeiten zum einen nach dem Pfropfenstromprinzip zum anderen als diskontinuierliche Perkolation. Die Ergebnisse der

beiden untersuchten Pfpfenstrom-Anlagen liegen dicht zusammen. Das prozentuale Gärrestpotential liegt bei etwa 13 %. Verglichen mit den Untersuchungen des Biogas-messprogramms II liegen die beiden Anlagen am oberen Ende der Spannbreite. Das vTI (2010) ermittelte bei Anlagen nach dem Pfpfenstromverfahren Gärrestpotentiale von 4,5 bis 13,5 %, dabei lag die Mehrheit bei etwa 5 %.

Die untersuchten Anlagen nach dem Verfahren der diskontinuierlichen Perkolation schwanken in ihrer Abbauleistung erheblich. Gerade bei diesem Verfahren hängt die Abbauleistung erheblich vom Anlagenbetrieb ab. Da auf Rührwerke im Fermenter verzichtet wird, erfolgt der für den Abbau notwendige Kontakt von Mikroorganismen und Biomasse durch Rückmischung von Gärrest und durch Perkolation. Der Betreiber der Anlage hat durch die Mischung der Substrate, durch die Höhe des Gärrestanteils, durch die Perkulationsraten und durch die Verweilzeit erheblichen Einfluss auf die Abbauleistung. Die Ergebnisse des vTI (2010) geben für Anlagen der diskontinuierlichen Perkolation eine erhebliche Spannbreite an. Die Restgaspotentiale liegen zwischen 6 und 20 %. Den erheblichen Einfluss des Betreibers auf die Abbauleistung zeigt auch, dass die drei vom vTI (2010) untersuchten Anlagen vom selben Hersteller stammen und innerhalb des selben Jahres in Betrieb genommen wurden.

Die vorgestellten Ergebnisse und auch die des vTI (2010) zeigen, dass grundsätzlich durch Pfpfenstromverfahren und diskontinuierliche Perkolation, gleichwertige Abbauleistungen und Gärrestpotentiale erreichbar sind.

4.6.2. Vergleich Trocken- und Nassfermentation

Im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel gezeigten Trockenfermentationsanlagen, sind durch gut geführte Nassfermentationsanlagen oft geringere Restgaspotentiale zu erzielen. Untersuchungen an Nassfermentationsanlagen (Vogtherr et al., 2007; vTI, 2010) zeigen ein Restgaspotential von 1,2 bis 21,8 %, dabei liegt der Mittelwert unter 10 %. Besonders neue Anlagen weisen sehr geringe Restgaspotentiale von in der Regel unter 5 % auf. Einstufige Altanlagen dagegen nutzen die eingesetzten Biomassen meist schlechter.

Die in dieser Arbeit und auch die vom (vTI, 2010) untersuchten Trockenfermentationsanlagen liegen im Bezug auf das Restgaspotential leicht bis deutlich schlechter, als gut geführte Nassfermentationsanlagen. Dabei ist zu beachten, dass einzelne Trockenfermentationsanlagen nahe an die „Optimalwerte“ der Nassfermentation herankommen. Dies gilt für die diskontinuierliche Perkolation als auch für Anlagen nach dem Pfpfenstromverfahren.

5. Schlussfolgerung und Ausblick

Die kontinuierlichen Versuche konnten einen deutlichen CH_4 -Mehrertrag bei der thermophilen Vergärung von NawaRo zeigen. Dabei ist auf die erhöhte Gefahr der Ammoniakhemmung bei der thermophilen Vergärung stickstoffreicher Substrate zu achten. Bisher werden nur etwa 6 % der landwirtschaftlichen Biogasanlagen thermophil betrieben (vTI, 2010). Inwieweit eine Steigerung der Effizienz und Wirtschaftlichkeit von Praxis-Biogasanlagen durch eine thermophile Betriebsweise möglich ist, lässt sich nur durch weitere Untersuchungen klären. Entscheidend ist dabei die Prozessstabilität im Praxisbetrieb und der eventuelle Mehraufwand für die Temperierung. Lindorfer et al. (2006) und Langhans (2007) berichten bei großen NawaRo-Anlagen und hohen Raumbelastungen von der Notwendigkeit des Kühlens, um den mesophilen Temperaturbereich nicht zu überschreiten. Die thermophile Betriebsweise ist daher nicht zwangsläufig mit einem höheren Eigenenergiebedarf verbunden.

In den durchgeführten Versuchen konnte die Vergärung von Mais- und Grassilage bei hohen Raumbelastungen den Nährstoffbedarf der Fermenterbiologie nicht decken. Die Nährstoffgehalte in pflanzlicher Biomasse unterscheiden sich standortspezifisch sehr stark. Inwieweit pedogene Einflüsse die Gehalte an verfügbaren Makro- und Mikronährstoffen in der Biomasse und im Fermenter beeinflussen, konnte nicht geklärt werden. Untersuchungen in diesem Bereich sind wichtig für eine bedarfsgerechte Versorgung der anaeroben Biozönose.

Die Mangelsituation bei der Monovergärung von Mais- und Grassilage konnte durch die Kovergärung geringer Mengen Rinderfestmistes sowie durch die gezielte Zugabe von Makro- und Mikronährstoffen behoben werden. Untersuchungen zur Eignung anderer tierischer Exkremeinte sowie zur Höhe der tatsächlich nötigen Anteile an Wirtschaftsdünger sind nötig, um die Spurenelementversorgung weiter zu optimieren.

Die kontinuierliche Trockenfermentation von nachwachsenden Rohstoffen erzielte mit der Nassvergärung vergleichbare oder höhere CH_4 -Erträge (Schattauer und Weiland, 2006a; KTBL, 2007). Bei ausreichender Nährstoffversorgung der anaeroben Biozönose können zudem deutlich höhere Raumbelastungen realisiert werden. Die maximal unter thermophiler Betriebsweise erreichte Raumbelastung lag bei 14,63, unter mesophiler

bei 8,44. Unter Laborbedingungen war lediglich eine arbeitstägliche Beschickung zu realisieren. Ob mit einer quasi-kontinuierlichen Beschickung eine weitere Steigerung möglich ist, konnte nicht untersucht werden.

Eine regelmäßige und zuverlässige Überwachung des biologischen Prozesses ist besonders bei hochbelasteten Fermentern ausschlaggebend für einen störungsfreien und wirtschaftlichen Betrieb. Für ein frühzeitiges Erkennen von Prozessstörungen eignen sich neben der gaschromatographischen Bestimmung des Spektrums der organischen Säuren, auch mit geringerem Aufwand direkt vom Betreiber bestimmbare Parameter. Es konnte gezeigt werden, dass eine regelmäßige Bestimmung des FOS / TAC geeignet ist, Prozessstörungen frühzeitig zu erkennen. Bei der Titration ist dabei auf eine gleichmäßige Durchführung und ausreichend lange Zeiträume der pH-Konstanz zu achten. Besonders bei wechselndem Substrateinsatz ist neben dem Verhältnis auch die Entwicklung der Einzelwerte zu beachten. Die Überwachung des Abbauprozesses durch die Wasserstoffkonzentration im Biogas, konnte in den meisten Fällen eine Prozessstörung gut detektieren. Die Wasserstoffkonzentration wurde lediglich arbeitstäglich in der Sammelprobe bestimmt. Eine quasi-kontinuierliche Bestimmung wurde nicht durchgeführt, diese könnte unter Umständen die frühzeitige Erkennung von Prozessstörungen weiter verbessern.

Die Unterschiede in der Substratausnutzung und Abbauleistung der untersuchten Praxisanlagen waren erheblich. Besonders groß waren die Differenzen bei diskontinuierlichen Verfahren. Bei diesen Anlagen hat der Betreiber durch die Mischung der Substrate, durch die Höhe des Gärrestanteils, durch die Perkulationsraten sowie durch die Verweilzeit erheblichen Einfluss auf die Abbauleistung. So kommt es bei vergleichbaren Anlagen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Dies macht ein weiteres Optimierungspotenzial deutlich. Grundsätzlich konnten, sowohl bei kontinuierlichen als auch bei diskontinuierlichen Anlagen, ähnlich hohe Abbauleistungen bestimmt werden.

6. Zusammenfassung

Die Leistungsfähigkeit der kontinuierlichen Trockenfermentation von nachwachsenden Rohstoffen wurde unter thermophiler und mesophiler Prozessführung untersucht. Es wurden Batchversuche und mehrjährige Langzeitversuche nach VDI-Richtlinie 4630 durchgeführt. Neben häufig eingesetzten Substraten wie Mais- und Grassilage, wurden ebenfalls Reststoffe und in Nassvergärungsanlagen nur schwer oder nicht einsetzbare strukturreiche Substrate betrachtet.

Alle untersuchten Substrate wurden unter thermophilen Bedingungen deutlich schneller abgebaut, als in den mesophilen Vergleichsversuchen. Der CH_4 -Gehalt lag bei der mesophilen Betriebsweise meist leicht höher. In den kontinuierlichen Langzeitversuchen konnte durch thermophile Trockenvergärung ein deutlicher CH_4 -Mehrertrag bei allen untersuchten Substraten festgestellt werden. Der CH_4 -Mehrertrag lag bei bis zu 31 %. Durch den beschleunigten Abbau unter thermophilen Bedingungen kam es zu einer besseren Substratausnutzung, da weniger teilvergorenes Material in den Gärrest gelang. Besonders hoch war der Mehrertrag unter thermophilen Bedingungen bei rohfaserreichen, relativ langsam abbaubaren Substraten, wie Grassilage und Landschaftspflegematerial.

Es konnte gezeigt werden, dass die alleinige Vergärung von Mais- und Grassilage bei hohen Raumbelastungen nicht ausreicht, um den Nährstoffbedarf der anaeroben Biozönose zu decken. Nach Angleichung der Nährstoffgehalte im Fermenter an die Gehalte der Inputsubstrate, kam es zu Prozessstörungen. Der Prozess konnte zum einen durch die Kovergärung von geringen Mengen Rinderfestmist, zum anderen durch die gezielte Zugabe von Nährstoffen, stabilisiert werden. Rinderfestmist enthält durch die intensive Tierfütterung erhöhte Gehalte an Makro- und Mikronährstoffen. Für eine dauerhafte Prozessstabilisierung genügte ein oTR-Mischungsverhältniss von 8 : 1 (Maissilage zu Rinderfestmist). Die eingesetzte Nährstofflösung enthielt Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kupfer, Molybdän, Kobalt und Selen. Die Eignung anderer Wirtschaftsdünger wurde nicht untersucht, ein positiver Effekt ist zu vermuten.

Es wurde kein Absinken der Gasproduktion mit zunehmender Raumbelastung festgestellt. Bei ausreichender Nährstoffversorgung der anaeroben Biozönose konnten auch

bei hoher Raumbelastung hohe Biogaserträge erzielt werden. Erst bei Prozessstörungen kam es zu Ertragseinbußen.

Die in dieser Arbeit durch kontinuierliche Trockenfermentation erzielten Biogaserträge liegen alle im oder über dem Bereich vergleichbarer Literaturangaben für Nassfermentationsanlagen (Schattauer und Weiland, 2006a; KTBL, 2007). Durch kontinuierliche Trockenfermentation sind daher offensichtlich ähnlich hohe Biogaserträge, wie durch Nassfermentationsanlagen, zu erzielen. In den Laborversuchen konnte eine maximale Raumbelastung von 14,63 realisiert werden. Umso beachtlicher ist dieses Ergebnis, da die Beschickung der Laborfermenter lediglich arbeitstäglich erfolgte. Im Vergleich zur Nassfermentation konnte eine vier- bis fünfmal höhere Raumbelastung erzielt werden. Damit sind bei kontinuierlicher Trockenfermentation, bei gleicher Biogasproduktion, deutlich geringere Fermentervolumina nötig.

Die Eignung verschiedener Analysen zur Früherkennung von Prozessstörungen wurde anhand der Langzeitversuche untersucht. Neben der gaschromatographischen Bestimmung des Spektrums der organischen Säuren, sind auch die kontinuierliche Überwachung der Wasserstoffkonzentration im Biogas und die regelmäßige Bestimmung des FOS / TAC für die Prozessüberwachung geeignet. Beim FOS / TAC ist besonders bei wechselndem Substrateinsatz neben dem Verhältnis auch die Entwicklung der Einzelwerte zu beachten.

Die Abbauleistung von NawaRo-Praxisanlagen nach unterschiedlichen Trockenfermentationsverfahren wurde bestimmt. Grundlage waren dabei die eingesetzten Substrate sowie die Restgaspotentiale der Gärreste. Besonders bei Anlagen nach dem Verfahren der diskontinuierlichen Perkolation wurde eine große Spannweite in der Ausnutzung der Substrate festgestellt. Verglichen mit Untersuchungen an Praxisanlagen der Nassfermentation, liegt das Restgaspotential der untersuchten Trockenfermentationsanlagen leicht bis deutlich höher. Verfahrensunabhängig erzielten einigen Trockenfermentationsanlagen allerdings Abbauleistungen nahe der „Optimalwerte“ der Nassfermentation.

Literaturverzeichnis

- [Amon et al. 2003] AMON, T. ; KRYVORUCHKO, V. ; AMON, B. ; ZOLLITSCH, W. ; MAYER, K. ; BUGA, S. ; AMID, A.: Biogaserzeugung aus Mais - Einfluss der Inhaltsstoffe auf das spezifische Methanbildungsvermögen von früh- bis spätreifen Maissorten. In: *54. Tagung der Vereinigung der Pflanzenzüchter und Saatgutkaufleute Österreichs* (2003). – URL http://www.nas.boku.ac.at/fileadmin/_/H93/H931/AmonPublikationen/Biogaserzeugung_aus_Mais_Einfluss_der_Inhaltsstoffe_auf_das_.pdf (Abruf:13.01.2010)
- [ASA 2007] ASA: *MBA-Steckbriefe 2007/2008*. Arbeitsgemeinschaft stoffspezifische Abfallbehandlung e. V., 2007
- [Ballard et al. 2001] BALLARD, C. S. ; THOMAS, E. D. ; TSANG, D. S. ; MANDEBVU, P. ; SNIFFEN, C. J. ; ENDRES, M. I. ; CARTER, M. P.: Effect of Corn Silage Hybrid on Dry Matter Yield, Nutrient Composition, In Vitro Digestion, Intake by Dairy Heifers, and Milk Production by Dairy Cows. In: *Journal of Dairy Science* 84 (2001), S. 442–452
- [BGK 2009] BGK: Bioabfallverwertung auf hohem Niveau. In: *Humuswirtschaft und Kompost. Ein Informationsdienst der Bundesgütegemeinschaft Kompost e. V.* 3 (2009), S. 1 – 2
- [Bidlemaier und Müsken 1997] BIDLINGMAIER, W. ; MÜSKEN, J.: Biotechnologische Verfahren zur Behandlung fester Abfallstoffe. In: OTTOW, J. C. G. (Hrsg.) ; BIDLINGMAIER, W. (Hrsg.): *Umweltbiotechnologie*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1997, S. 139 – 201
- [BMU 2007] BMU: *Auslegungshilfe: Trockenfermentation für kontinuierliche Biogasverfahren*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2007. – URL <http://www.erneuerbare-energien.de/inhalt/39019/5982/> (Abruf:16.01.2010)

- [BMU 2009] BMU: *Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2008, Stand Dezember 2009*. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2009. – URL http://www.erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/ee_in_deutschland_graf_tab_2008.pdf (Abruf: 13.01.2010)
- [Brune und Götz 1992] BRUNE, K. A. ; GÖTZ, F.: Degradation of Lipids by Bacterial Lipases. In: WINKELMANN, G. (Hrsg.): *Microbial Degradation of Natural Products*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992, S. 244 – 267
- [Callander und Barford 1983a] CALLANDER, I. J. ; BARFORD, J. P.: Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion. I. Methodology. In: *Biotechnology and Bioengineering* 25 (1983), S. 1947 – 1957
- [Callander und Barford 1983b] CALLANDER, I. J. ; BARFORD, J. P.: Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion. II. Applications. In: *Biotechnology and Bioengineering* 25 (1983), S. 1959 – 1972
- [Caviziel und Gebauer 2008] CAVIZIEL, M. ; GEBAUER, K.: NawaRo - Trockenfermentation, Erfahrungen aus der betrieblichen Praxis. In: *Fachgespräch: Wie geht es weiter mit der Trockenfermentation? 28.08.2008, FH Gießen-Friedberg* (2008)
- [DBFZ 2009] DBFZ: *Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse*. Deutsches BiomasseForschungsZentrum gGmbH, 2009. – URL http://erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/zwischenber_mon_bio.pdf (Abruf: 18.01.2010)
- [Denac et al. 1988] DENAC, M. ; MIGUEL, A. ; DUNN, I. J.: Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses wastewater. In: *Biotechnology and Bioengineering* 31 (1988), S. 1 – 10
- [Destatis 2006] DESTATIS: Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung. In: *Fachserie 19, Reihe 2.1*. STATISTISCHES BUNDESAMT (Hrsg.), 2006
- [Diekert et al. 1981] DIEKERT, G. ; KONHEISER, U. ; PIECHULLA, K. ; THAUER, R. K.: Nickel requirement and factor F430 content of methanogenic bacteria. In: *Journal of Bacteriology* 148 (1981), S. 459–464

- [DIN 1998] DIN: *Bestimmung der „vollständigen“ anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm (EN ISO 11734)*. Deutsches Institut für Normung e.V., 1998
- [DLG 1997] DLG: *DLG - Futterwerttabellen, Wiederkäuer, 7., erweiterte und überarbeitete Auflage*. UNIVERSITÄT HOHENHEIM (Hrsg.) : DLG - Verlag, Frankfurt, 1997
- [DSMZ 2009] DSMZ: *141. Methanogenium Medium*. Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, 2009. – URL http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium141.pdf (Abruf:13.01.2010)
- [Edelmann 2001] EDELMANN, W.: Biogaserzeugung und -nutzung. In: KALTSCHMITT, M. (Hrsg.) ; HARTMANN, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag, Berlin, 2001, S. 641 – 692
- [Eder und Schulz 2007] EDER, B. ; SCHULZ, H.: *Biogas Praxis*. Ökobuch, Staufen bei Freiburg, 2007
- [FAL 2005] FAL: *Ergebnisse des Biogas Messprogramms*. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft : FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2005
- [Fischer und Krieg 2001] FISCHER, T. ; KRIEG, A.: Zur Trockenfermentation in der Landwirtschaft. In: *Biogas Journal* 01/01 (2001), S. 8–12
- [Florencio et al. 1994] FLORENCIO, L. ; FIELD, J. A. ; LETTINGA, G.: The Importance of cobalt for individual trophic groups in an anaerobic methanol-degrading consortium. In: *Applied and Environmental Microbiology* 60 (1994), S. 227–234
- [Florencio et al. 1993] FLORENCIO, L. ; JENICEK, P. ; FIELD, J. A. ; LETTINGA, G.: Effect of cobalt on the anaerobic degradation of methanol. In: *Journal of Fermentation and Bioengineering* 75 (1993), S. 368–374
- [Franke et al. 2008] FRANKE, M. ; WEGENER, A. ; FAULSTICH, M.: Prozessregelung von Vergärungsanlagen mit Hilfe des Parameters Wasserstoff. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Gölzower Fachgespräche* Bd. 27. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2008, S. 121 – 145
- [Fricke 2010] FRICKE, K.: *Stand der ISKA®-Perkolations*. Technische Universität Braunschweig, Persönliche Mitteilung, 2010

- [Friedmann und Kube 2008] FRIEDMANN, H. ; KUBE, J.: Optimierung der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen durch den Einsatz von Mikronährstoffen - ein Erfahrungsbericht. In: *Biogas - effizient und verlässlich, 17. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e. V.* (2008), S. 125 – 130
- [FvB 2010] FvB: *Die Biogasbranche 2009*. Fachverband Biogas e.V., 2010. – URL http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen_2009?open&l=DE&ccm=060040 (Abruf: 18.01.2010)
- [Gegner 2004] GEGNER, M.: Kurzbeitrag – Erkenntnisse aus der Berechnung und Projektierung von Feststofffermentationsanlagen mit Folienschläuchen. In: *Trockenfermentation – Evaluierung des Forschungs- und Entwicklungsbedarfs, Gölzower Fachgespräche* Bd. 23. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2004, S. 102 – 104
- [Gonzalez-Gil et al. 1999] GONZALEZ-GIL, G. ; KLEEREBEZEM, R. ; LETTINGA, G.: Effects of Nickel and Cobalt on Kinetics of Methanol Conversion by Methanogenic Sludge as Assessed by On-Line CH₄ Monitoring. In: *Applied and Environmental Microbiology* 65 (1999), S. 1789–1793
- [Grundmann und Rohring 2005] GRUNDMANN, T. ; ROHRING, D.: Stand der MBA Technologie in Deutschland. In: FRICKE, K. (Hrsg.) ; BERGS, C.-G. (Hrsg.) ; KOSAK, G. (Hrsg.) ; WALLMANN, R. (Hrsg.) ; VOGTMANN, H. (Hrsg.): *Von der Entsorgungswirtschaft zur Ressourcenwirtschaft, Schriftenreihe des Arbeitskreises für die Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen (ANS) e. V.* Bd. 46. Orbit, Weimar, 2005, S. 129 – 135
- [Hess 2003] HESS, D.: *Allgemeine Botanik*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 2003
- [Humann-Ziehank und Kratz 2006] HUMANN-ZIEHANK, E. ; KRATZ, S.: Überwindbar? Diskrepanzen zwischen pflanzlichem und tierischem Bedarf an Nährstoffen. (2006). – URL http://www.fal.de/nm_787874/SharedDocs/01_PB/DE/Downloads/Naehrstofftage/Naehrstoffanalytik-Tag/Naehrstoffanalytik-Tag-download-6,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/Naehrstoffanalytik-Tag-download-6.pdf (Abruf: 13.01.2010)
- [IFA 2009] IFA: *Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften (GESTIS-Stoffdatenbank)*. IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deut-

- schen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2009. – URL <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb/index.jsp>(Abruf:13.01.2010)
- [Jelkmann 2010] JELKMANN, B.: Biogas aus Miscanthus. (2010). – URL http://miscanthus-ascheberg.de/?page_id=312(Abruf:13.01.2010)
- [Jäkel et al. 2005] JÄKEL, K. ; HÖHNE, C. ; HEILMANN, K. ; MAU, S.: Trockenfermentation im Siloschlauch. In: *Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft* 16 (2005). – URL http://www.smul.sachsen.de/lfl/publikationen/download/1728_1.pdf(Abruf:13.01.2010)
- [Kaendler und Six 1995] KAENDLER, C. ; SIX, W.: Das Dranco-Verfahren zur Vergärung organischer Abfälle. In: *Anaerobe Bioabfallbehandlung in der Praxis, Schriftenreihe des Arbeitskreises für die Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen (ANS) e. V.* Bd. 30. 1995, S. 327–334
- [Kaltschmitt und Hartmann 2001] KALTSCHMITT, M. ; HARTMANN, H.: *Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 2001
- [Kern 2009] KERN, M.: Energiequelle Bioabfall - Mengen und Techniken. In: *Umwelt Magazin* (2009), S. 31 – 34
- [Kerschberger et al. 2001] KERSCHBERGER, M. ; KRAUSE, O. ; MARKS, G. ; ZORN, W.: *Standpunkt zum Mikronährstoff-Düngebedarf (B, Cu, Mn, Mo, Zn) in der Pflanzenproduktion*. Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Naturschutz und Umwelt, 2001. – URL <http://www.tll.de/ainfo/pdf/dmik1101.pdf>(Abruf:13.01.2010)
- [Ketelsen et al. 2005] KETELSEN, K. ; KANNING, K. ; FEHRE, E.: Vergleich von Konzepten für die biologische Stufe von MBA. In: FRICKE, K. (Hrsg.) ; BERGS, C.-G. (Hrsg.) ; KOSAK, G. (Hrsg.) ; WALLMANN, R. (Hrsg.) ; VOGTMANN, H. (Hrsg.): *Von der Entsorgungswirtschaft zur Ressourcenwirtschaft, Schriftenreihe des Arbeitskreises für die Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen (ANS) e. V.* Bd. 46. Orbit, Weimar, 2005, S. 201 – 212
- [Knackmuss 1997] KNACKMUSS, H.-J.: Abbau von Natur- und Fremdstoffen. In: OTTOW, J. C. G. (Hrsg.) ; BIDLINGMAIER, W. (Hrsg.): *Umweltbiotechnologie*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1997, S. 39 – 80
- [König 1986] KÖNIG, H.: Biologie der Archaeobakterien. In: *Biologie in unserer Zeit* 16 (1986), S. 71 – 82

- [Kratz 2010] KRATZ, A.: *Das aktuelle Gießener Wetter*. Amateurfunk-Wetterstation DB0SIF-13, Gießen Innenstadt - 230 m über NN, 2010. – URL <http://134.176.128.63/giwx.html>
- [Kroiss und Svardal 2005] KROISS, H. ; SVARDAL, K.: Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. In: BISCHOFBERGER, W. (Hrsg.) ; ROSENWINKEL, K.-H. (Hrsg.) ; DICTL, N. (Hrsg.) ; SEYFRIED, C. (Hrsg.): *Anaerobtechnik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005, S. 49 – 86
- [KTBL 2007] KTBL: *Fauszahlen Biogas*. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V. , FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2007
- [Kunst 2005] KUNST, S.: Mikrobiologische Grundlagen. In: BISCHOFBERGER, W. (Hrsg.) ; ROSENWINKEL, K.-H. (Hrsg.) ; DICTL, N. (Hrsg.) ; SEYFRIED, C. (Hrsg.): *Anaerobtechnik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005, S. 23 – 48
- [Kusch 2007] KUSCH, S.: *Methanisierung stapelbarer Biomassen in diskontinuierlich betriebenen Feststofffermentationsanlagen*, Universität Hohenheim, Dissertation, 2007
- [Langhans 2007] LANGHANS, G.: Kontinuierliche Trockenfermentation zur Monovergärung von nachwachsenden Rohstoffen. In: *Symposium zur Trockenvergärung von Energiepflanzen, 23.05.2007, FH Gießen-Friedberg* (2007)
- [Langhans 2008] LANGHANS, G.: Trockenvergärung von Bioabfällen und NawaRo's im Pfropfenstromreaktor - großtechnische Erfahrungen. In: *Fachgespräch: Wie geht es weiter mit der Trockenfermentation? 28.08.2008, FH Gießen-Friedberg* (2008)
- [Leisola und Garcia 1989] LEISOLA, M. S. A. ; GARCIA, S.: The Mechanism of Lignin Degradation. In: COUGHLAN, M. P. (Hrsg.): *Enzyme Systems for Lignocellulose Degradation*. Elsevier Science Publishers, London, 1989, S. 89 – 99
- [Lindorfer et al. 2006] LINDORFER, H. ; KIRCHMAYR, R. ; BRAUN, R.: Self-heating of anaerobic digesters using energy crops. In: *Water Science & Technology* 53 (2006), S. 159–166
- [Linke et al. 2006] LINKE, B. ; HEIERMANN, M. ; MUMME, J.: Ergebnisse aus den wissenschaftlichen Begleitungen der Pilotanlagen Pirow und Clausnitz. In: *Trockenfermentation - Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzower Fachge-*

sprache Bd. 24. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2006, S. 112 – 129

- [Linke und Mähnert 2005] LINKE, B. ; MÄHNERT, P.: Biogas aus Energiepflanzen – Langzeitversuche mit Belastungssteigerung im Labor. In: *Biogas Journal* 01/05 (2005)
- [Linke et al. 2002] LINKE, B. ; MIERSCH, S. ; GEGNER, M.: Trockenvergärung im Siloschlauch. In: *11. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas* (2002), S. 70 – 80
- [Loock 2007] LOOCK: Feststoffvergärung von Biomasse mit dem LOOCK Trocken-Nass-Simultan-(TNS-)Verfahren®. In: *ETI-AG Biogas Veranstaltung in Friedersdorf und Dolgeln* (2007). – URL <http://www.eti-brandenburg.de/uploads/media/Vortrag-Loock-Verfahren.pdf> (Abruf: 15.01.2010)
- [LUFA 2009a] LUFA: *Auswertungen zur Qualität der Grassilagen 2009*. LUFA Nord-West, 2009. – URL http://www.lufa-nord-west.de/lufa2/downloads/pdf/1374_Grassilage_2009.pdf (Abruf: 13.01.2010)
- [LUFA 2009b] LUFA: *Auswertungen zur Qualität der Maissilagen 2009*. LUFA Nord-West, 2009. – URL <http://www.lufa-nord-west.de/lufa2/downloads/pdf/Maissilage-2009.pdf> (Abruf: 13.01.2010)
- [Lutz 2007] LUTZ, P.: Energieerzeugung und Emissionsminderung: Die BEKON-Trockenfermentation dargestellt an ausgewählten Beispielen. In: *Weiterentwicklung der biologischen Abfallbehandlung vor dem Hintergrund von TA Luft und EEG*. Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, 2007, S. 295 – 307
- [LVLF 2004] LVLF: *Qualitätsentwicklung von Naturschutzgrünland über einen 10-jährigen Zeitraum*. Brandenburgisches Landesamt für Verbraucherschutz, Landwirtschaft und Flurneuordnung, 2004. – URL http://www.mugv.brandenburg.de/cms/detail.php?id=177486&_siteid=210 (Abruf: 13.01.2010)
- [Lynd et al. 1989] LYND, L. ; GRETHLEIN, H ; WOLKIN, R.: Fermentation of Cellulosic Substrates in Batch and Continuous Culture by *Clostridium thermocellum*. In: *Applied and Environmental Microbiology* 55 (1989), S. 3131 – 3139
- [Lynd et al. 2002] LYND, L. ; WEIMER, P. ; ZYL, W. van ; PRETORIUS, I.: Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. In: *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66 (2002), S. 506 – 577

- [Malburg et al. 1992] MALBURG, L. M. ; LEE, J. M. T. ; RORSBERG, C. W.: Degradation of Cellulose and Hemicelluloses by Rumen Microorganisms. In: WINKELMANN, G. (Hrsg.): *Microbial Degradation of Natural Products*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992, S. 128 – 159
- [Matzel 2008] MATZEL, V.: Bericht eines Anlagenherstellers. In: *Fachgespräch: Wie geht es weiter mit der Trockenfermentation? 28.08.2008, FH Gießen-Friedberg* (2008)
- [Meier 2008] MEIER, D.: Trockenfermentation braucht Struktur. In: *Energie Pflanzen* 2 (2008), S. 36 – 39. – URL http://www.biogas-zentrum.de/ibbk/downloads/EP_2008-02%20trockenfermentation_.pdf (Abruf:13.01.2010)
- [Mähnert 2007] MÄHNERT, P.: *Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle*, Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertation, 2007
- [Mitterleitner 2000] MITTERLEITNER, J.: *Stand der Technik bei Biogasanlagen*. Bayrische Landesanstalt für Landtechnik, 2000. – URL <http://www.regierung.niederbayern.bayern.de/wirfuersie/biogas/Mitterleitner01.pdf> (Abruf:13.01.2010)
- [Müller et al. 2006] MÜLLER, H. ; SCHMIDT, O. ; HINTERBERGER, S.: 3A Biogas: Three Step Fermentation of Solid State Biowaste for Biogas Production and Sanitation. In: *ORBIT 2006, Biological Waste Management; internationale Fachtagung und Ausstellung* (2006), S. 628–633
- [Moriyama und Oda 1992] MORIHARA, K. ; ODA, K.: Microbial Degradation of Proteins. In: WINKELMANN, G. (Hrsg.): *Microbial Degradation of Natural Products*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992, S. 294 – 364
- [Oldier und Artaud 1992] OLDIER, E. ; ARTAUD, I.: Degradation of Lignin. In: WINKELMANN, G. (Hrsg.): *Microbial Degradation of Natural Products*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992, S. 162 – 191
- [Oleszkiewicz und Sharma 1990] OLESZKIEWICZ, J. A. ; SHARMA, V. K.: Stimulation and Inhibition of Anaerobic Processes by Heavy Metals - A Review. In: *Biological Wastes* 31 (1990), S. 45 – 67
- [Preissler et al. 2007] PREISSLER, D. ; LEMMER, A. ; OECHSENER, H. ; JUNGBLUTH, T.: Güllefreie Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen. In: *Fortschritte beim*

Biogas, Internationale Konferenz, Universität Hohenheim, 19. - 21.09.2007 (2007), S. 233 – 246

- [Rao und Singh 2004] RAO, M. S. ; SINGH, S. P.: Bioenergy conversion studies of organic fraction of MSW: kinetic studies and gas yield-organic loading relationships for process optimisation. In: *Bioresource Technology* 95 (2004), S. 173 – 185
- [Reinhold 2005a] REINHOLD, G.: *Masse- und Trockensubstanzbilanz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Langfassung der Veröffentlichung Reinhold, G.: „Genau bilanzieren“ in Neue Landwirtschaft Heft 12/2005, S. 68 bis 72.* Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, 2005. – URL <http://www.tll.de/ainfo/pdf/biog1205.pdf> (Abruf:13.01.2010)
- [Reinhold 2005b] REINHOLD, G.: Prozessgestaltung für den Einsatz von Nachwachsenden Rohstoffen. In: *TerraTec/enertec - Leipzig, 10.03.2005* (2005). – URL http://www.smul.sachsen.de/de/wu/aktuell/downloads/Biogas_Prozessgestaltung1.pdf (Abruf:15.01.2010)
- [Reinhold 2009] REINHOLD, G.: Einfluss der Biogaserzeugung auf das Restgaspotenzial und Eigenschaften der Gärreste sowie die Anforderungen an Gärrestlager. In: *Internationale Bio- und Deponiegas Fachtagung, 28. / 29. April 2009 Weimar* (2009). – URL <http://www.tll.de/ainfo/pdf/biog0509.pdf> (Abruf:13.01.2010)
- [Resch et al. 2006] RESCH, R. ; GUGGENBERGER, T. ; WIEDNER, G. ; KASAL, A. ; WURM, K. ; GRUBER, L. ; RINGDORFER, F. ; BUCHGRABER, K.: Futterwerttabellen 2006 für das Grundfutter im Alpenraum. (2006). – URL http://www.futtermittellabor.at/uploads/media/OEAG_Futterwerttabelle_2006.pdf (Abruf:13.01.2010)
- [Santen 2007] SANTEN, H.: *Die Perkolation zur Vorbehandlung von Abfällen vor der Vergärung - Einflussgrößen und Leistungsdaten sowie Konsequenzen für die großtechnische Umsetzung*, Technische Universität Braunschweig, Dissertation, 2007
- [Santen et al. 2005] SANTEN, H. ; BAHR, T. ; FRICKE, K.: Mechanisch-biologische Verfahren zur Restabfallbehandlung - Perspektiven und Visionen. In: FRICKE, K. (Hrsg.) ; BERGS, C.-G. (Hrsg.) ; KOSAK, G. (Hrsg.) ; WALLMANN, R. (Hrsg.) ; VOGTMANN, H. (Hrsg.): *Von der Entsorgungswirtschaft zur Ressourcenwirtschaft, Schriftenreihe des Arbeitskreises für die Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen (ANS) e. V.* Bd. 46. Orbit, Weimar, 2005, S. 137 – 198

- [Schattauer und Weiland 2006a] SCHATTAUER, A. ; WEILAND, P.: Beschreibung ausgewählter Substrate. In: *Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung*. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2006 (3. überarbeitete Auflage), S. 86–96
- [Schattauer und Weiland 2006b] SCHATTAUER, A. ; WEILAND, P.: Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: *Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung*. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2006 (3. überarbeitete Auflage), S. 25 – 35
- [Scherer und Sahm 1981] SCHERER, P. ; SAHM, H.: Effect of trace elements and vitamins on the growth of *Methanosarcina barkeri*. In: *Acta Biotechnologica* 1 (1981), S. 57–65
- [Schink et al. 1992] SCHINK, B. ; BRUNE, A. ; SCHNELL, S.: Anaerobic Degradation of Aromatic Compounds. In: WINKELMANN, G. (Hrsg.): *Microbial Degradation of Natural Products*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992, S. 220 – 242
- [Schönheit et al. 1979] SCHÖNHEIT, P. ; MOLL, J. ; THAUER, R. K.: Nickel, cobalt and molybdenum requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. In: *Archives of Microbiology* 123 (1979), S. 105–107
- [Scholwin et al. 2006] SCHOLWIN, F. ; DANIEL, J. ; PETERSEN, M.: Potentialabschätzung, ökologische und ökonomische Beurteilung der Feststoffvergärung. In: *Trockenfermentation - Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzower Fachgespräche* Bd. 24. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2006, S. 39 – 49
- [Seyfried 2005] SEYFRIED, C. F.: Geschichte der Anaerobtechnik. In: BISCHOFBERGER, W. (Hrsg.) ; ROSENWINKEL, K.-H. (Hrsg.) ; DICHTL, N. (Hrsg.) ; SEYFRIED, C. (Hrsg.): *Anaerobtechnik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005, S. 23 – 48
- [Six 2006] SIX, W.: Trockenvergärung von NaWaRos: Dranco-Farm Anlage Nüstedt. In: *Fachveranstaltung: Trockenvergärung von Nachwachsenden Rohstoffen, Bassum-Neubrichhausen* (2006)
- [Speece et al. 1983] SPEECE, R. ; PARKIN, G. ; GALLAGHER, D.I.: Nickel stimulation of anaerobic digestion. In: *Water Research* 17 (1983), S. 677–683
- [Sprenger et al. 2006] SPRENGER, B. ; ENGLER, N. ; MATZMOHR, R.: Laborversuche zur Trockenfermentation - Erste Ergebnisse. In: *Trockenfermentation - Stand*

- der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzower Fachgespräche* Bd. 24. FACH-AGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2006, S. 50 – 58
- [Turk et al. 2006] TURK, T. ; HÜTTNER, A. ; HAKE, J. ; IDELMANN, M.: Stellenwert und Leistungsfähigkeit der anaeroben Restabfallbehandlung in Europa. In: WIEMER, K. (Hrsg.) ; KERN, M. (Hrsg.): *Bio- und Sekundärrohstoffverwertung*. Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, 2006, S. 588 – 609
- [Turk et al. 2007] TURK, T. ; KERN, M. ; SPRICK, W. ; HAKE, J.: Vergärungsanlagen als Vorschaltanlagen vor der Kompostierung - Technik, Kosten und Wirtschaftlichkeit. In: *Weiterentwicklung der biologischen Abfallbehandlung vor dem Hintergrund von TA Luft und EEG*. Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, 2007, S. 153 – 183
- [VDI 2006] VDI: *VDI-Richtlinie 4630. Vergärung organischer Stoffe, Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche*. Verein deutscher Ingenieure, 2006
- [Vogtherr et al. 2007] VOGTHERR, J. ; OECHSENER, H. ; LEMMER, A. ; JUNGBLUTH, T.: Restgaspotenzial NaWaRo- beschickter Biogasanlagen in Baden-Württemberg. In: *Fortschritte beim Biogas, Internationale Konferenz, Universität Hohenheim, 19. - 21.09.2007* (2007), S. 71 – 76
- [vTI 2010] vTI: *Biogas-Messprogramm II, 61 Biogasanlagen im Vergleich*. Johann Heinrich von Thünen-Institut : FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V. (Hrsg.), 2010
- [Wagner 2005] WAGNER, R.: Klärungsbedarf im EEG, Lösungsansätze zu Trockenfermentation und Nawaro-Bonus. In: *14. Symposium Bioenergie, Kloster Banz* (2005). – URL <http://www.carmen-ev.de/dt/hintergrund/vortraege/nawarobonus.pdf> (Abruf: 13.01.2010)
- [Walte et al. 2008] WALTE, A. ; MÜNCHMEYER, W. ; LINKE, B. ; HÄRTGE, I. ; BECKER, B. ; WEHRHAM, A. ; BUCHHOLZ, A.: Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays zur Regelung von Vergärungsanlagen. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Gülzower Fachgespräche* Bd. 27. FACH-AGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2008, S. 72 – 83
- [Wayman und Parekh 1990] WAYMAN, M. ; PAREKH, S. R.: *Biotechnology of Biomass Conversion*. Open University Press, Buckingham, 1990

- [Weichgrebe et al. 2007] WEICHGREBE, D. ; HINKE, L. ; KOLL, C. ; KÖNIG, R. ; OSTENDORP, W. ; M.SCHRÖDER: FOS/TAC Herkunft, Methode und Anwendbarkeit. In: *Wasserwirtschaftliches Kolloquium, Leibnitz Universität Hannover* (2007)
- [Weiland 2001] WEILAND, P.: Grundlagen der Methangärung. In: *Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven, Tagung Hannover, 18. und 19. Juni 2001*. VDI Verlag, Düsseldorf, 2001, S. 19 – 32
- [Weiland 2004] WEILAND, P.: Stand der Technik bei der Trockenfermentation – Zukunftsperspektiven. In: *Trockenfermentation – Evaluierung des Forschungs- und Entwicklungsbedarfs, Gülzower Fachgespräche* Bd. 23. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2004, S. 23 – 35
- [Weiland 2006] WEILAND, P.: Stand der Technik bei der Trockenfermentation - Aktuelle Entwicklungen. In: *Trockenfermentation - Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Gülzower Fachgespräche* Bd. 24. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2006, S. 22 – 38
- [Weiland 2008] WEILAND, P.: Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Gülzower Fachgespräche* Bd. 27. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2008, S. 17 – 31
- [Weiland und Rieger 2006] WEILAND, P. ; RIEGER, C.: Prozessstörungen frühzeitig erkennen. In: *Biogas Journal* 9 (2006), S. 4 – 18
- [Wellinger et al. 1991] WELLINGER, A. ; BASERGA, U. ; EDELMANN, W. ; EGGER, K. ; SEILER, B.: *Biogas Handbuch*. Verlag Wirz, Aarau, 1991
- [Wilfert et al. 2004] WILFERT, R. ; SCHOLWIN, F. ; KALTSCHMITT, M.: Bedeutung der Trockenfermentation zur Stromerzeugung – Analyse relevanter Stoffströme – Potenzialabschätzung. In: *Trockenfermentation – Evaluierung des Forschungs- und Entwicklungsbedarfs, Gülzower Fachgespräche* Bd. 23. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (Hrsg.), 2004, S. 13 – 22
- [Wuppertal-Institut 2006] WUPPERTAL-INSTITUT: *Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse*. Bd. I: Gesamtergebniss und Schlussfolgerungen. Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, 2006. – URL http://www.wupperinst.org/uploads/tx_wiprojekt/1110-report.pdf (Abruf: 13.01.2010)

- [Zandvoort et al. 2006] ZANDVOORT, M. H. ; HULLEBUSCH, E. D. van ; FERMOSO, F. G. ; LENS, P. N. L.: Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors: Bioavailability and Dosing Strategies. In: *Engineering in Life Sciences* 6 (2006), S. 293 – 301
- [Zayed und Winter 2000] ZAYED, G. ; WINTER, J.: Inhibition of methane production from whey by heavy metals - protective effect of sulfide. In: *Applied microbiology and biotechnology* 53 (2000), S. 726–731
- [Zellmann und Friedmann 2006] ZELLMANN, H. ; FRIEDMANN, H.: Optimierung des Fermentationsprozesses bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe. In: *Bioenergie Basis für eine wettbewerbsfähige und nachhaltige Landwirtschaft, 8.-9. März 2006, Güstrow* (2006). – URL <http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/allgemein/pdf/veranstaltungen/dechema2006/Praesentationen/Friedmann.pdf>
- [Zosel et al. 2008] ZOSEL, J. ; OELSSNER, W. ; GUTH, U. ; ZIMMERMANN, P. ; PETERSSON, E. ; SENSEL, K.: Entwicklung eines Wasserstoff-Sensors für die Flüssigphase von Biogasanalgen. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Gölzower Fachgespräche* 27 (2008), S. 58 – 71
- [Zverlov et al. 2009] ZVERLOV, V. ; HIEGL, W. ; KÖCK, D. ; KELLERMANN ; SCHWARZ, W.: Prevalence and role of hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic biogas reactors. In: *Internationale Wissenschaftstagung, Biogas Science, Band 2* (2009), S. 267 – 282. – URL http://www.lfl.bayern.de/publikationen/daten/schriftenreihe/p_37629.pdf (Abruf:13.01.2010)

A. Anhang

Tabelle A.1.: Durchgeführte Batchversuche mit den verwendeten Impfsubstratverhältnissen (p_1) und den besten Kurvenanpassungen für den Biogas- und CH_4 -Ertrag.

| Substrat | Temperatur | p_1 | Extrapolation | | | |
|--------------------------------|------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| | | | Biogas | | CH_4 | |
| | | | Funktion | R^2 | Funktion | R^2 |
| Futtererbse | thermophil | 4 / 3 | Hill | 0,994 | Hill | 0,994 |
| | mesophil | 4 / 3 | 1. Ord. | 0,996 | Chapman | 0,993 |
| Grassilage | thermophil | 4 / 3 | Hill | 0,997 | Hill | 0,995 |
| | mesophil | 4 / 3 | Chapman | 0,999 | Hill | 0,998 |
| Heu | thermophil | 4 / 3 | Hill | 0,997 | Hill | 0,996 |
| | mesophil | 4 / 3 | Hill | 0,996 | Chapman | 0,995 |
| Landschafts- pflegematerial | thermophil | 4 / 3 | Chapman | 0,993 | Chapman | 0,988 |
| | mesophil | 4 / 3 | Chapman | 1 | Hill | 0,999 |
| Maissilage | thermophil | 3 / 2 | Chapman | 0,991 | Hill | 0,990 |
| | mesophil | 3 / 2 | Chapman | 1 | Hill | 0,993 |
| Miscanthus | thermophil | 4 / 3 | Chapman | 0,989 | Chapman | 0,990 |
| | mesophil | 4 / 3 | Chapman | 0,991 | Chapman | 0,990 |
| Rübenblatt | thermophil | 4 / 3 | Hill | 0,994 | Hill | 0,990 |
| | mesophil | 4 / 3 | Hill | 0,995 | Hill | 0,997 |
| Sorghum | thermophil | 4 / 3 | Hill | 0,996 | Hill | 0,993 |
| | mesophil | 4 / 3 | Chapman | 0,999 | Chapman | 0,998 |
| Stroh | thermophil | 4 / 3 | Hill | 0,999 | Hill | 0,999 |
| | mesophil | 4 / 3 | hill | 0,994 | Hill | 1 |
| Weidelgras | thermophil | 4 / 3 | Hill | 1 | Hill | 0,999 |
| | mesophil | 4 / 3 | Chapman | 0,998 | Chapman | 0,996 |
| Winterraps | thermophil | 4 / 3 | Chapmann | 1 | Chapman | 0,999 |
| | mesophil | 4 / 3 | Hill | 0,999 | Hill | 0,998 |

Die folgenden Summenkurven wurden durch Kurvenanpassung an die ermittelten Datensätze erstellt und für einen Zeitraum von 30 Tagen erstellt.

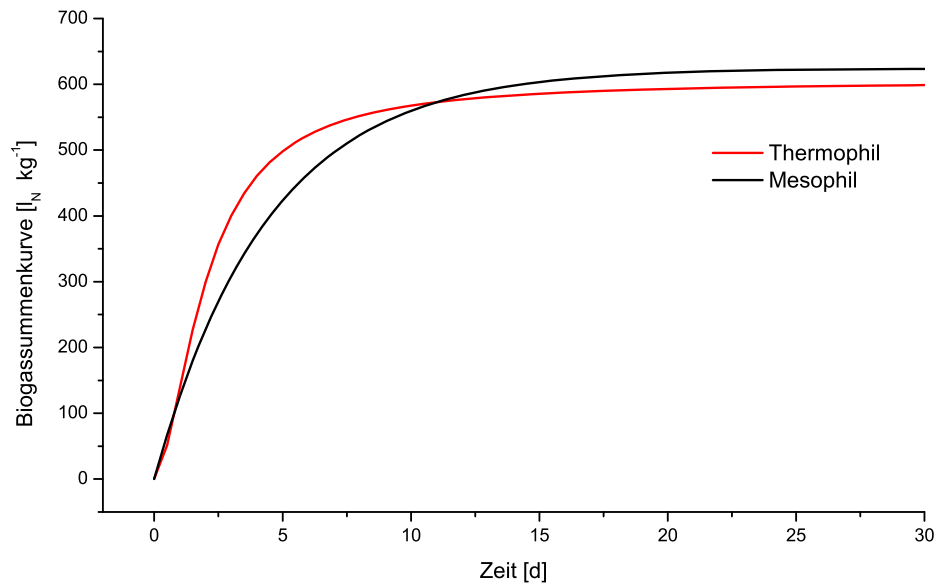


Abbildung A.1.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Futtererbse. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

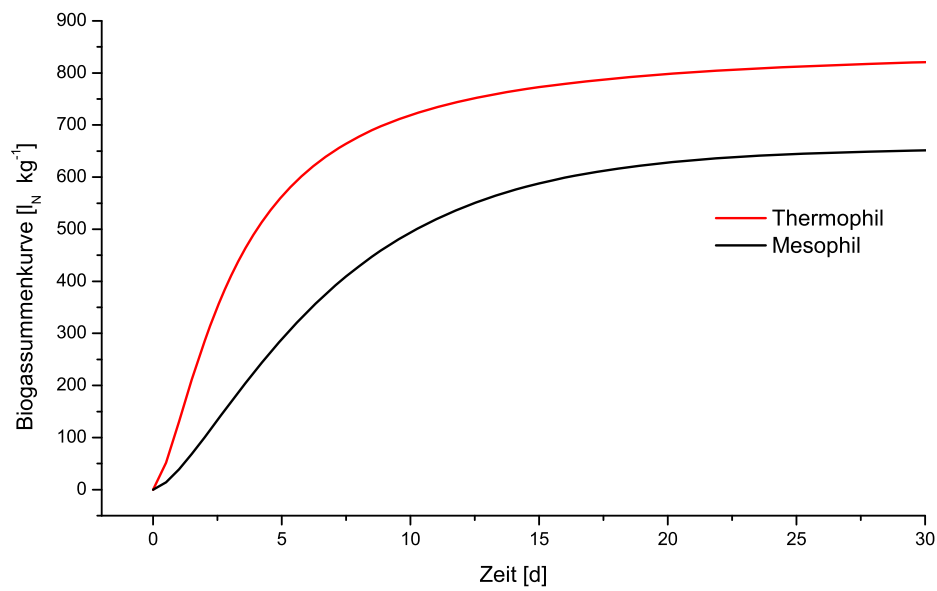


Abbildung A.2.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Grassilage. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

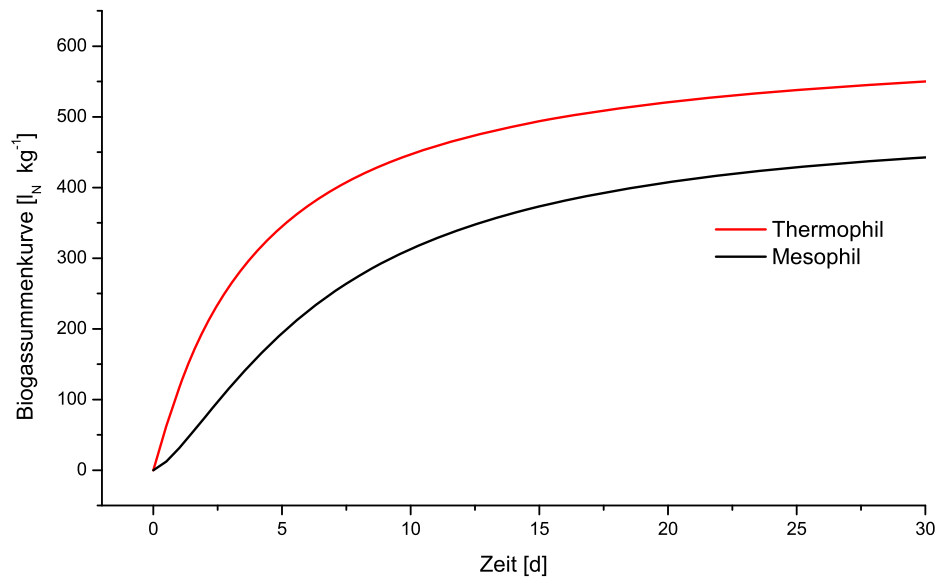


Abbildung A.3.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Heu. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

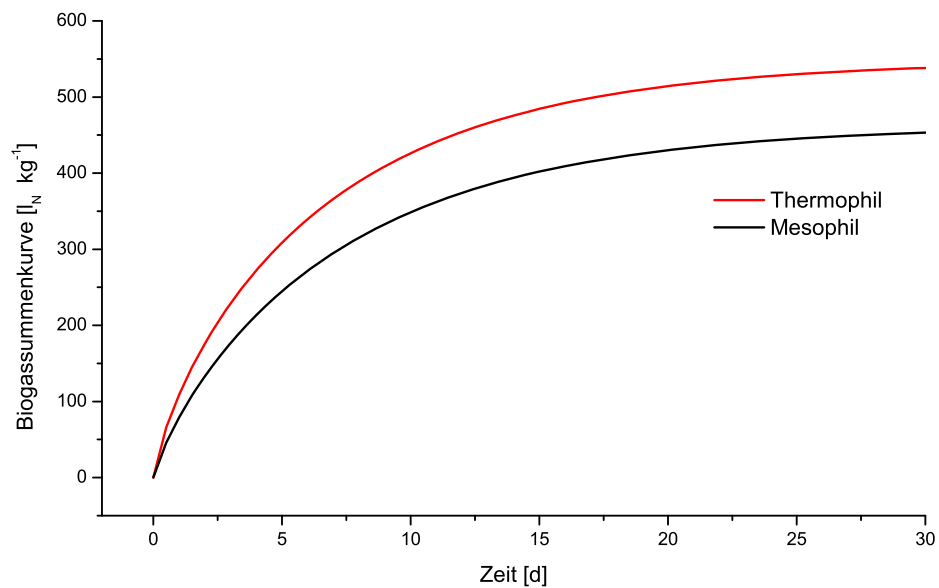


Abbildung A.4.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Landschaftspflegematerial. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

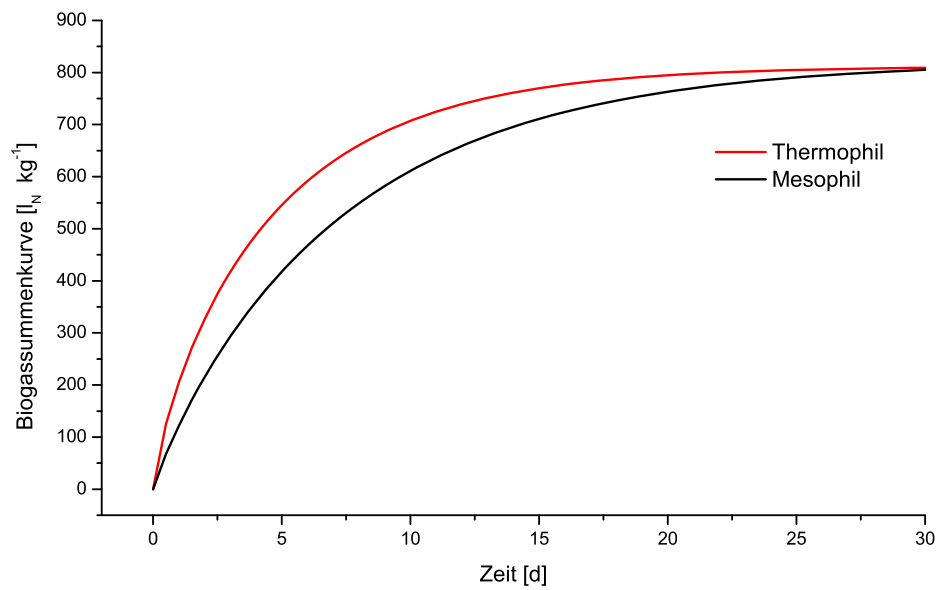


Abbildung A.5.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Maissilage. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

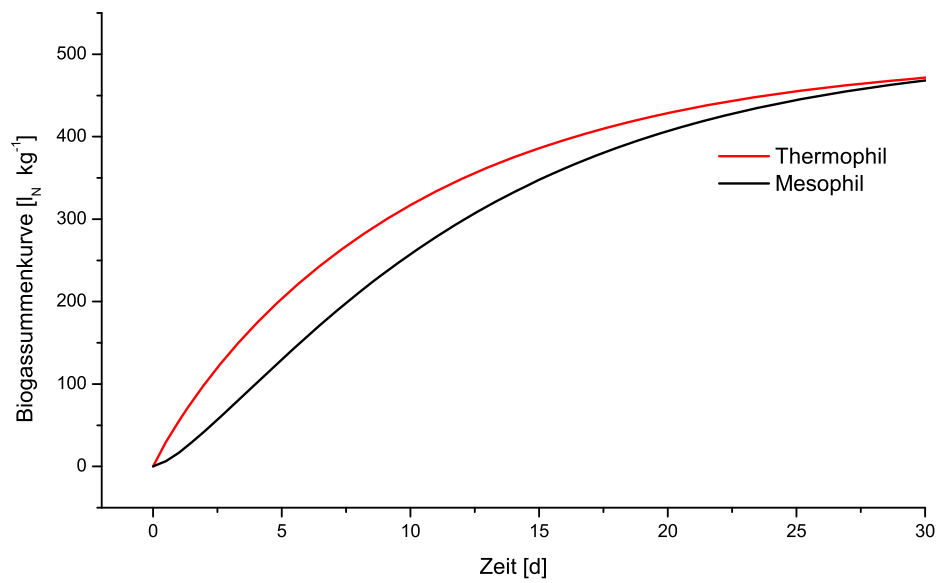


Abbildung A.6.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Miscanthus. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

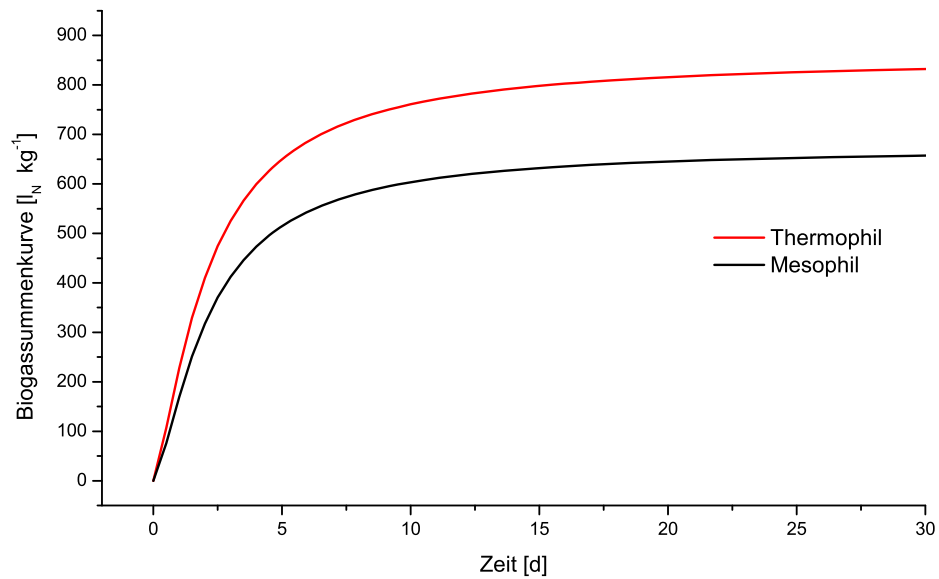


Abbildung A.7.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Rübenblatt. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

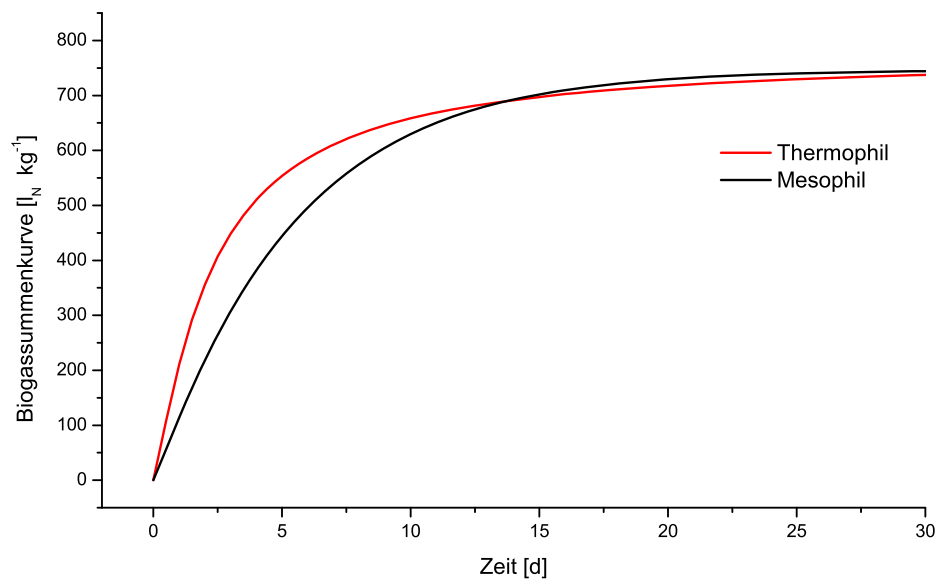


Abbildung A.8.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Sorghum. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

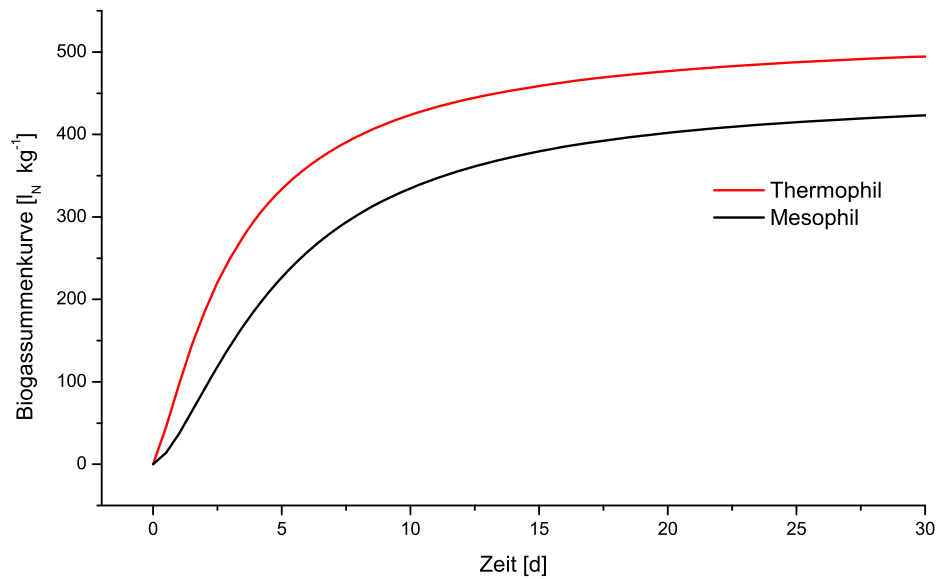


Abbildung A.9.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Stroh. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

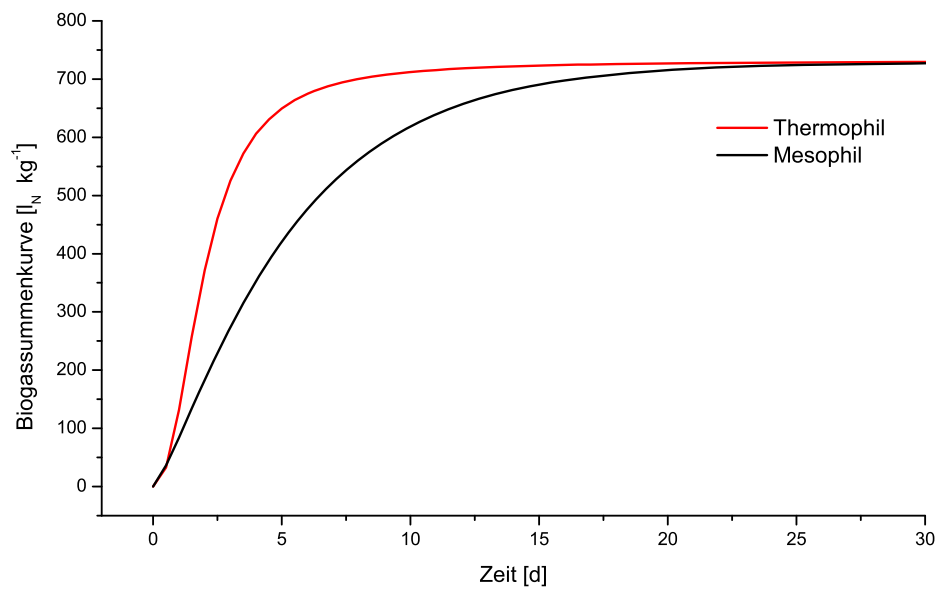


Abbildung A.10.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Weidelgras. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.

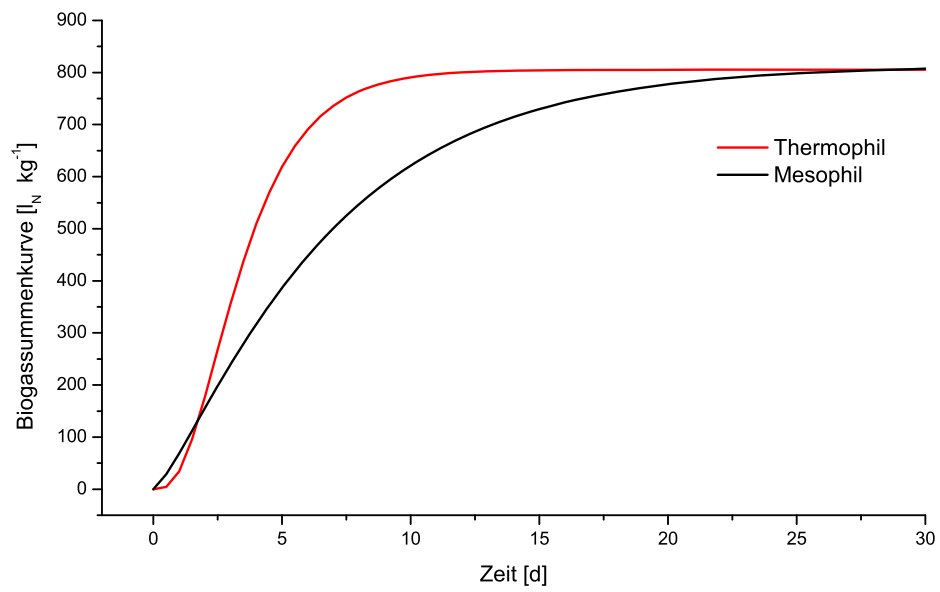


Abbildung A.11.: Summenkurven der mesophilen und thermophilen Batchversuche zur Vergärung von Winterraps. Die Biogasproduktion ist normiert und auf die oTR-Einwaage bezogen.